

Strukturelle und Elektronische Eigenschaften von Nanographen-Graphen-Systemen sowie Schnitt- und Faltverhalten von Graphen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

im Fach Physik

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Diplom-Physiker Stefan Eilers

Präsident/Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin:

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan/Dekanin der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:

Prof. Stefan Hecht, Ph.D.

Gutachter/innen: 1. Prof. Dr. Jürgen P. Rabe
2. Prof. Dr. Saskia F. Fischer
3. Dr. Leonhard Grill

Tag der mündlichen Prüfung: 05.04.2013

Kurzfassung

Im ersten Teil der Arbeit werden Graphen sowie von Monolagen von auf Nanometer großen Graphenen basierenden Hexa-*peri*(Dodekyl)-Hexabenzocoronon-Molekülen (HBC-C₁₂), adsorbiert auf Graphen, mit Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an der Fest-Flüssig-Grenzfläche untersucht. Nanographen-Moleküle selbstaggregieren epitaktisch zu hochgeordneten Monolagen. Die Einheitszellen der Moleküllagen auf Monolage Graphen, Bilage Graphen und auf Graphit sind ununterscheidbar. Die Strukturen der Moleküllagen auf gewellten und flachen Teilen des Graphens stimmen überein. Strom-Spannungs-Kennlinien an Nanographen auf Graphen und auf Graphit weisen auf sehr ähnliche elektronische Eigenschaften hin. Zusammengefasst sind strukturelle sowie elektronische Eigenschaften der Nanographenlage homogen, stabil und definiert. Graphen erweist sich als bestens als Substrat und gleichzeitig als Elektrode für hochgeordnete Lagen von Nanographen-Molekülen geeignet.

Im zweiten Teil der Arbeit wird Graphen mit der Sonde eines Rasterkraftmikroskops im Kontaktmodus mechanisch manipuliert. Es wird gezeigt, dass Graphen in nur einem Manipulationsschritt zu Streifen und Spalt geschnitten werden kann. Dieses Verhalten wird mit einem klassischen Modell des Biegens theoretisch erklärt. Das Schnittverhalten liegt in der 2-Dimensionalität des Graphens sowie in dessen Faltbarkeit auf Grund hinreichender Elastizität begründet. Durch mechanische Manipulation mit der Sonde des Rasterkraftmikroskops im Kontaktmodus unter atmosphärischen Bedingungen wird eine Flüssigkeitsschicht zwischen Graphen und dem Siliziumdioxidsubstrat nachgewiesen, welche eine mögliche Erklärung des stark kraftabhängigen Materialkontrasts zwischen Graphen und Siliziumdioxid im Amplitudenmodulationsmodus des Rasterkraftmikroskops darstellt. Weiter wird gezeigt, dass das Falten des Graphens durch mechanische Manipulation eine geeignete Methode zur Herstellung nicht epitaktisch aufeinander gestapelter Graphene darstellt.

Abstract

In the first part of the thesis graphene as well as monolayers of hexa-*peri*-(dodecyl)-hexabenzocoronene molecules (HBC-C₁₂) based on nanometer sized graphenes adsorbed on graphene is investigated by scanning tunnelling microscopy and tunneling spectroscopy at the solid-liquid interface. The nanographene molecules self-assemble on graphene epitaxially to form highly ordered monolayers. The unit cells of the molecular layers on monolayer graphene, bilayer graphene and on graphite appear identical. The structures of the molecular layers occur equal on corrugated and on flat parts of graphene. Current-voltage-characteristics show that the electronic properties of nanographene on graphene and on graphite are very similar. Summarized, structural as well as electronic properties of the nanographene layer are homogeneous, stable and defined. Graphene proves to be excellently qualified for simultaneously being substrate as well as electrode for highly ordered layers of nanographene based molecules.

In the second part of the thesis graphene is mechanically manipulated in air in contact mode of a scanning force microscope. It is shown that a single manipulation process can lead to a stripe cut out of graphene. This behaviour is theoretically explained by a classical bending model. The cutting behavior originates from the 2-dimensionality of graphene and its folding ability because of sufficient elasticity. A liquid layer between graphene and the silicon dioxide substrate is verified by mechanical manipulation in contact mode of a scanning force microscope. Hence a possible explanation could be found for the strongly force dependent material contrast between graphene and silicon dioxide in amplitude modulation mode of the scanning force microscope. Further, it is demonstrated that folding graphene by mechanical manipulation is a proper method for the production of graphene stacked on each other non-epitaxially.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Nanowissenschaften	1
1.2	Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Nanographen-Graphen-Systemen	2
1.3	Schnitt- und Faltverhalten von Graphen	5
2	Materialien	9
2.1	Graphen	9
2.1.1	Struktur	9
2.1.2	Elektronische Eigenschaften	11
2.1.3	Mechanische Eigenschaften	14
2.2	Nanographen	15
2.2.1	Struktur	15
2.2.2	Synthese	16
2.2.3	Elektronische Eigenschaften	16
3	Methoden	19
3.1	Rastertunnelmikroskopie und Tunnelspektroskopie	19
3.1.1	Aufbau	19
3.1.2	Bildgebung	20
3.1.3	Tunneleffekt	20
3.1.4	Tunnelprozess	23
3.1.5	Tunneln durch eine molekulare Schicht	24
3.1.6	Tunnelspektroskopie	24
3.2	Rasterkraftmikroskopie und Manipulation	28
3.2.1	Aufbau	28
3.2.2	Wechselwirkung zwischen Sonde und Oberfläche	28
3.2.3	Bildgebung	30
3.3	Ramanspektroskopie	32
3.3.1	Aufbau eines Ramanspektroskops	32
3.3.2	Funktionsweise	32
3.3.3	Ramanstreuung und -spektrum	33

Inhaltsverzeichnis

3.4	Fotolithographie	35
3.4.1	Justier- und Belichtungseinrichtung	35
3.4.2	Fotolithographie mit Umkehrlack	36
4	Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Nanographen-Graphen-Systemen	39
4.1	Versuchsdurchführung	39
4.1.1	Rastertunnelmikroskop	39
4.1.2	Probenpräparation Graphen	39
4.1.3	Probenpräparation Graphit	47
4.1.4	Tunnelsonde	48
4.1.5	Moleküllösung	49
4.1.6	Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an der Fest-Flüssig-Grenzfläche	49
4.1.7	Bild- und Kennlinienauswertung	51
4.2	Graphen auf Siliziumdioxid	52
4.2.1	Monolage und Bilage Graphen	52
4.2.2	Gewelltes Graphen	52
4.3	Nanographen auf Graphen	54
4.3.1	Nanographen auf Monolage und Bilage Graphen	54
4.3.2	Nanographen auf gewelltem und flachem Graphen	57
4.4	Tunnelspektroskopie an Nanographen	60
4.4.1	Nanographen auf gewelltem Graphen	60
4.4.2	Nanographen auf Graphen und auf Graphit	68
5	Schnitt- und Faltverhalten von Graphen	73
5.1	Versuchsdurchführung	73
5.1.1	Herstellung der Proben	73
5.1.2	Graphen im Amplitudenmodulations-Rasterkraftmikroskop	73
5.1.3	Manipulation von Graphen im Rasterkraftmikroskop	74
5.2	Höhenkontrast von Graphen auf Siliziumdioxid	74
5.3	Schnittverhalten von Graphen	79
5.4	Faltverhalten von Graphen	86
6	Zusammenfassung	89
6.1	Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Nanographen-Graphen-Systemen	89
6.2	Schnitt- und Faltverhalten von Graphen	90

7 Ausblick	93
7.1 Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Nanographen-Graphen-Systemen	93
7.2 Schnitt- und Faltverhalten von Graphen	94
Abkürzungen	95
Physikalische Größen	97
Danksagung	99

1 Einleitung

1.1 Nanowissenschaften

Diese wissenschaftliche Arbeit lässt sich dem Bereich der Nanowissenschaften zuordnen. Sie beschäftigt sich mit dem außergewöhnlichen Material Graphen und auf Graphen basierenden Materialsystemen. Zum Einen werden die strukturellen und elektronischen Eigenschaften eines Oberflächen-Graphen-Molekül-Systems beschrieben und zum Anderen das mechanische Verhalten des Graphens eines Oberflächen-Graphen-Systems behandelt. Die Erforschung der Materialsysteme zielt ab auf ein besseres Verständnis dieser Systeme, ein besseres Verständnis von Nanosystemen im Allgemeinen aber auch auf die langfristige Entwicklung von Anwendungen der Nanotechnologie. Nanotechnologie umfasst jene Technologien, welche sich mit Systemen, Strukturen oder Objekten befassen, deren Abmessungen in mindestens einer Dimension weniger als 100 Nanometer betragen [1]. Als Anfang der langen Entwicklung der Nanotechnik gilt heute die visionäre Rede von Richard Feynman im Jahre 1959 mit dem Ausspruch: „There is plenty of room at the bottom“ [2]. Jedoch wurde die Bezeichnung Nanotechnologie erstmals im Jahre 1974 von Norio Taniguchi geprägt: „Nano-technology mainly consists of the processing of separation, consolidation, and deformation of materials by one atom or one molecule“ [3]. Heutzutage ist die Bezeichnung Nano weit verbreitet und vielseitig verwendet. Die Nanotechnologie gilt als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts [4]. Schlüsseltechnologien zeichnen sich dadurch aus, dass sie sowohl neue Erfindungen hervorbringen, als auch zunehmende Veränderungen und Verbesserungen in nahezu allen anderen Technologien ermöglichen. In der Nanobiotechnologie werden zum Beispiel molekulare Wirkstoffe gezielt in den zu behandelnden Teil des Körpers transportiert [5]. Die Nanomechanik beschäftigt sich mit mechanischen Eigenschaften von Nanostrukturen beispielsweise zur Entwicklung besserer Baustoffe wie unter Einsatz von Kohlenstoffnanoröhrchen [6] oder auch mit der Entwicklung von aus nur einem Molekül bestehenden elektrischen Motoren [7] oder auch Schaltern [8]. Die Nanoelektronik nutzt die besonderen Eigenschaften von Nanostrukturen in allen möglichen elektronischen Bauteilen wie beispielsweise Sensoren [9]. Elektronische Bauteile wie Transistoren befinden sich heute unter anderem in jedem Computer und Mobiltelefon.

Die Nanowissenschaften beschäftigen sich mit der Untersuchung der Nanosysteme auf deren durch verringerte Abmessungen induzierten besonderen Eigenschaf-

1 Einleitung

ten. Ein Durchbruch in den experimentellen Nanowissenschaften kam mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops im Jahre 1982 [10] durch Gerd Binnig und Heinrich Rohrer und des Rasterkraftmikroskops 1986 [11]. Die durch diese Rastersondenmikroskopien erreichte atomare bzw. molekulare Auflösung machte die Form und Struktur von Nanoobjekten wie Molekülen direkt abbildbar. Neben der Strukturauflösung konnten Atome bald gezielt manipuliert und angeordnet werden. Bereits 1989 konnte durch eine solche Manipulation das Siegel „IBM“ mit Atomen auf eine Oberfläche geschrieben werden [12]. Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Nanosystemen wie Molekülen oder supramolekularen Systemen wurden somit erforschbar.

Ein Teil der vorliegenden Arbeit lässt sich den Forschungsbereichen der Nanoelektronik und Nanostrukturen und ein zweiter Teil dem Bereich der Nanomechanik zuordnen. Diese beiden Teilarbeiten verbindet wesentlich sowohl die Verwendung von Materialsystemen basierend auf Graphen als auch die Techniken der Rastersondenmikroskopie. Die Arbeit beschäftigt sich dahingehend mit der Untersuchung von Graphensystemen unter Anwendung der Rastertunnel- bzw. Rasterkraftmikroskopie. Zum Einen wird das Selbstaggregationsverhalten von Nanographenmolekülen auf einer Graphenoberfläche untersucht und zum Anderen das Schneiden und Falten von Graphen durch Manipulation im Rasterkraftmikroskop ausgeführt.

1.2 Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Nanographen-Graphen-Systemen

In dem hier eingeführten Teil dieser Arbeit werden alkylierte, aromatische nanographenbasierende Moleküle auf Graphen adsorbiert und untersucht [13].

Aufgrund seiner 2-dimensionalen hexagonalen Kristallstruktur hat Graphen im Gegensatz zu anderen Leitern und Halbleitern eine lineare Energiedispersion, welche neuartige physikalische Effekte und elektronische, optische und mechanische Eigenschaften hervorbringt [14, 15, 16]. Wegen seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit und optischen Transparenz, welche beispielsweise bei Elektroden von Leuchtdioden (LEDs) und Photovoltaikzellen entscheidend sind, kann Graphen eine geeignete Elektrode dieser funktionellen Systeme darstellen [17]. Graphen zeigt eine Transparenz von etwa 98%, das heißt etwa 2% Absorption je Graphenlage [18]. Graphen oder Graphen-Multilagen könnten deshalb als Elektrode und gleichzeitig auf Grund ihres inerten Verhaltens und einer geringen Sauerstoffdurchlässigkeit als ergänzende Schutzschicht darunterliegender Schichten dienen [19]. In berührungsempfindlichen Bildschirmen kann Graphen bereits angewendet werden [20]. Graphen kann als ein Photodetektor verwendet werden, der weitaus bessere Eigenschaften besitzt als Detektoren aus klassischen Halbleitern [21]. Optische Modulatoren zur Anwendung in

1.2 Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Nanographen-Graphen-Systemen

der Datenübertragung erreichten eine Modulationsfrequenz von 1,2 GHz [22], jedoch lassen Ladungsträgergenerations- und Relaxationszeiten auf weiteres Potential von 500 GHz Schaltfrequenz schließen [23]. Die Ladungsträgerbeweglichkeit von Graphen kann je nach äußerer Einflüsse $5 \cdot 10^3$ bis $2 \cdot 10^5$ cm^2/Vs betragen [16, 24, 25, 26], was für ein Atom dicke, auf Kohlenstoff basierende Materialien besonders hoch ist. Des Weiteren könnte eine völlig neue Art von Elektronik und Sensorik durch die Verwendung von Linseneffekten zur Fokussierung oder Zerstreuung von bewegten Elektronen durch Steuerelektroden an Graphen entstehen [27]. Ladungsträger in Graphen könnten Barrieren auf Grund der verschwindenden effektiven Masse einfach ungehindert durchtunneln, was vergleichende grundlegende Untersuchungen dieses sogenannten Klein-Paradoxons auch für nicht relativistische Teilchen experimentell ermöglichen könnte und theoretisch bereits ermöglicht [15].

Viele Gründe sprechen offensichtlich dafür, Graphen und auf Graphen basierende Materialsysteme weiter zu erforschen. Dieser Teil der Arbeit beschreibt in diesem Zusammenhang die atomare und elektronische Struktur eines repräsentativen Graphen-Molekül-Systems auf einer Oberfläche.

Soll Graphen durch eine molekulare Schicht funktionalisiert werden, ist es sinnvoll, die Struktur des Graphens und die der Moleküle zunächst gesondert und anschließend gemeinsam im Materialsystem zu untersuchen. Graphen wurde parallel zu dieser Arbeit mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie im Vakuum [28] und bei tiefen Temperaturen untersucht [29]. Abbildung 1.1 (a) zeigt eine solche Rastertunnelmikroskopieaufnahme einer Monolage Graphen abgebildet im Vakuum. In dieser Arbeit werden Graphen und auf Nanographen basierende Moleküle an der Fest-Flüssig-Grenzfläche bei Raumtemperatur untersucht.

Die Entdeckung leitender und halbleitender organischer Moleküle in den 1970er Jahren führte zu vorteilhaften Anwendungen der organischen Elektronik [31]. Organische Bauteile zeichnen sich neben geringen Herstellungskosten insbesondere auch durch geringes Gewicht und mechanische Flexibilität aus. Organische Elektronik ist beispielsweise in Leuchtdioden (OLEDs) [32], gedruckten Photovoltaikzellen [33], OLED-Bildschirmen und -Mobiltelefonen zu finden [34, 35]. Molekulare Nanoschichten auf einer Oberfläche können unter anderem durch Aufdampfen im Vakuum erzeugt werden [36]. Molekulare Nanoschichten können aber auch, wie in dieser Arbeit gezeigt, aus Lösung durch Selbstaggregation auf einer Oberfläche geordnet angelagert und untersucht werden. 1988 ist es Foster und Frommer erstmals gelungen molekulare Adsorbate auf einer Oberfläche mit dem Rastertunnelmikroskop abzubilden [37]. Seither wurden unzählige Moleküle auf leitfähigen Oberflächen wie Graphit untersucht. Forschung an organischer und molekularer Elektronik, wobei Moleküllagen [38, 39, 40, 41] bzw. einzelne oder wenige Moleküle eine Funktion erfüllen [42, 43, 44, 45], hat seither viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen.

Bezüglich Graphen konnten parallel zu dieser Arbeit Moleküle verdampft und auf

1 Einleitung

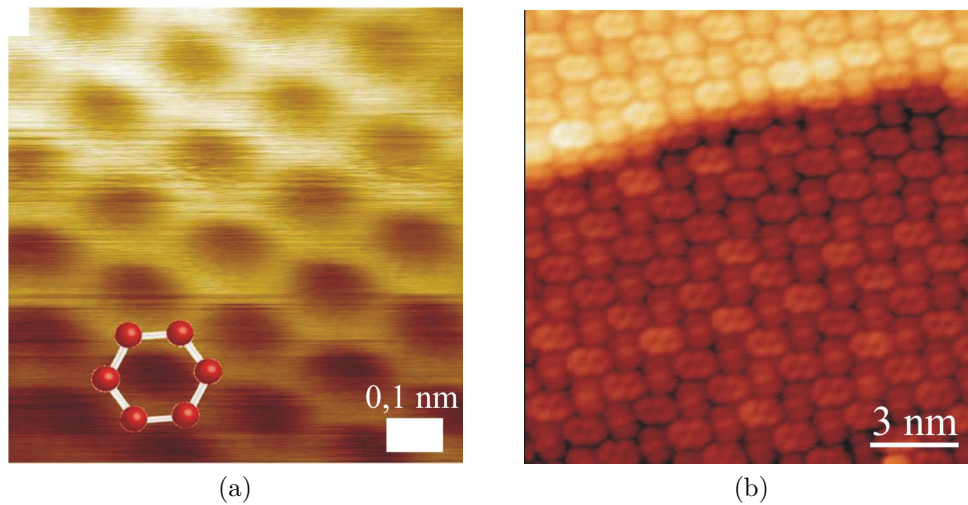


Abbildung 1.1: Rastertunnelmikroskopiebilder von (a): Einer Monolage Graphen mit hexagonaler atomarer Struktur und angedeutetem einzelmem Hexagon [28] und (b): Einer HTCDA-Moleküllage auf einer Monolage Graphen [30]

epitaktisch gewachsenen Graphen adsorbiert und untersucht werden [30]. Eine dazugehörige Rastertunnelmikroskopieaufnahme ist in Abbildung 1.1 (b) gezeigt. Nichtsdestoweniger sind gegenüber im Vakuum erzeugten, lösungsprozessierbare funktionelle Moleküle und Schichten technologisch sehr attraktiv. Beispielsweise werden größere, komplexere, auch schwach gebundene Moleküle verwendbar. Lösungsprozessierbare Moleküle vereinen die bewährte und kostengünstige Verarbeitbarkeit von Polymeren mit den fassettenreichen elektronischen Eigenschaften von Halbleitern. Auf Nanographen basierende Molekül derivative, als eine Art dieser Moleküle, können mit vielen verschiedenen Funktionalitäten synthetisiert werden [46], und wurden bereits bezüglich Photovoltaik [31], Einzelmolekültransistor [47] und molekularer Schalter auf Oberflächen [8] untersucht. Da die Adsorption der Moleküle hierbei auf Graphit als halbmetallischer, 3-dimensionaler Kristall stattfand, waren die Anwendungsmöglichkeiten sehr beschränkt. Durch die Verwendung von Graphen oder dünnen Graphitschichten als Substrat ändert sich dies entscheidend und bedeutet einen wichtigen Schritt zur Entwicklung von elektronischen oder optischen Bauteilen. Das Nanographenmolekül Hexa-*peri*(Dodekyl)-Hexabenzocoronon (HBC-C₁₂), welches in dieser Arbeit verwendet wird, wurde bereits eingehend auf unterschiedlichen Oberflächen untersucht [48, 49]. Dabei zeigten sich reproduzierbares Aggregationsverhalten sowie definierte elektronische Eigenschaften der Moleküllagen auf den untersuchten flachen Oberflächen.

1.3 Schnitt- und Faltverhalten von Graphen

In Kapitel 2.1.1 der vorliegenden Arbeit wird in die Struktur und in Kapitel 2.1.2 in die besonderen elektronischen Eigenschaften des Graphens eingeführt. Die hier verwendeten grundlegenden Methoden der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie, Ramanspektroskopie und Fotolithographie sind in Kapitel 3.1, 3.3 bzw. 3.4 beschrieben. Die Versuchsdurchführung und die Ergebnisse der Versuche sind in Kapitel 4 dargelegt. Kapitel 6.1 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen. Der Ausblick in Kapitel 7.1 motiviert anschließend auf den Ergebnissen dieser Arbeit aufbauende Forschung.

1.3 Schnitt- und Faltverhalten von Graphen

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Schnitt- und Faltverhalten von Graphen auf einer Oberfläche, untersucht durch Manipulation unter Verwendung eines Rasterkraftmikroskops. Ein Rasterkraftmikroskop ist ein ausgezeichnetes Werkzeug um sowohl Nanostrukturen abzubilden, als auch um Nanoobjekte durch Ausüben einer Kraft zu manipulieren. Mit Hilfe der Manipulation können Nanostrukturen generiert, einzelne Objekte bewegt, angeordnet oder getrennt werden. Mechanische Eigenschaften wie Elastizität, Reibungskraft und Bruchkraft können experimentell bestimmt werden. Mit der Erfindung des Rasterkraftmikroskops wurden diese Eigenschaften von Objekten erstmals im Nanometermaßstab zugänglich. Nanoobjekte können sich mechanisch gegenüber makroskopischen Objekten überraschend und unterschiedlich aber auch ähnlich verhalten. Bisher konnten unter anderem Atome bewegt [50], Nanostäbchen manipuliert [51], Kohlenstoff-Nanoröhrchen gebogen [52] und Makromoleküle auf einer molekularen Werkbank bewegt, gebogen und gedehnt werden [53, 54, 55]. Gezielte Schneidexperimente wurden beispielsweise an Kohlenstoff-Nanoröhrchen durchgeführt, wie in Abbildung 1.2 vor und nach der Manipulation gezeigt [56].

In parallel zu dieser Arbeit stattgefundenen Experimenten wurde gezeigt, dass Graphen die höchste je gemessene Elastizität aufweist [57, 58]. Auch wurden Manipulationen an Graphen vorgenommen. Beispielsweise wurde Graphen auf undefinierte Art und Weise durchgeschnitten [59] und Graphen geschnitten und umgeklappt [60].

Ließe sich Graphen sauber mit einem einzelnen Schnitt schneiden, würden sich hervorragende Möglichkeiten der Anwendung in weiterführender Forschung ergeben. Zwei durch einen sehr schmalen Spalt getrennte Graphene könnten beispielsweise als zwei Kontaktelektroden für Moleküle dienen, welche bisher meist durch Bruchkontakte aus Metall realisiert wurden [61, 62]. In Vorarbeiten zu dieser Arbeit wurden Moleküle zwischen lithographisch erzeugten Metallelektroden platziert, konnten aber wegen der großen, undefinierten Elektroden nicht hinreichend unter-

1 Einleitung

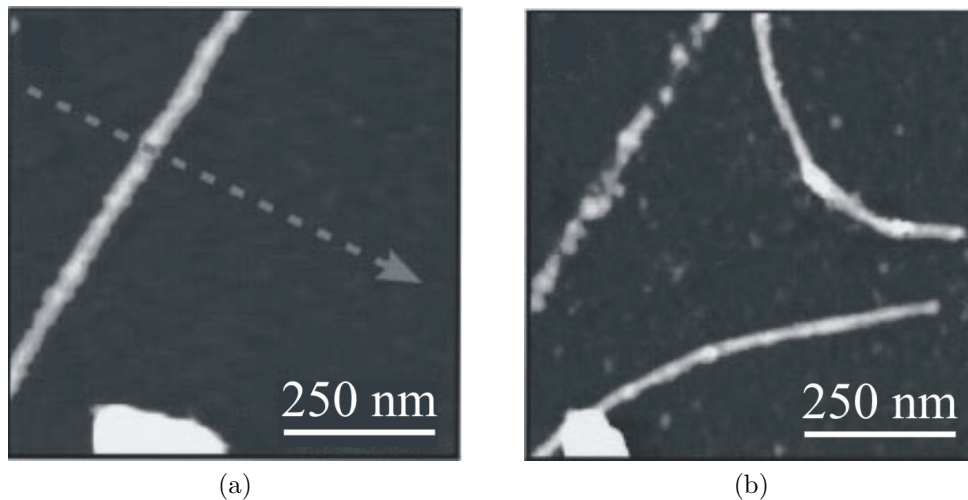


Abbildung 1.2: Manipulation eines Nanoröhrchens im Rasterkraftmikroskop (a): vor dem Schnittvorgang und (b): nach dem Schnittvorgang [56]

sucht werden. Die Verwendung von flachem, sauberem und definiertem Graphen als Elektroden und die Bereitstellung geeigneter Manipulationmethoden zur Erzeugung einer schmalen Lücke im Graphen zur Überbrückung durch Moleküle ist deshalb erstrebenswert. Alternativ kann Graphen dafür beispielsweise lithographisch geschnitten werden, was aber keine hinreichend schmale Lücke von einigen Nanometern ermöglicht. Parallel zu dieser Arbeit gelang es jedoch erstmalig mit einer aufwendigen Methode einen Spalt von nur 3 nm zu erzeugen [63].

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass Graphen durch Manipulation im Rasterkraftmikroskop gezielt geschnitten werden kann [64]. Dies ermöglicht unter anderem weitergehende Untersuchungen an Graphenstreifen, welche andere ungewöhnliche Effekte zeigen können [65].

Des Weiteren wird das Umklappen von Graphenteilen, das Falten, behandelt. Eine umgeklappte Lage Graphen besitzt nicht die selben Eigenschaften wie eine epitaktisch (AB-Packungsweise) gestapelte Bilage Graphen. Das Beherrschen des Umklappprozesses ermöglicht weitergehende Untersuchungen an diesen noch wenig untersuchten, nicht kongruenten Bilagen Graphen. Parallele erste theoretische und experimentelle Untersuchungen zeigten bereits, dass auch mehrlagige Graphenschichten exotische Eigenschaften ähnlich denen der Monolage aufweisen können [66, 67]. Der Nachweis vieler potentiell besonderer physikalischer Effekte steht noch aus.

In Kapitel 2.1.1 dieser Arbeit wird in die Struktur und in Kapitel 2.1.3 in einige mechanische Eigenschaften des Graphen eingeführt. Die grundlegenden Methoden

1.3 Schnitt- und Faltverhalten von Graphen

der Rasterkraftmikroskopie und der Manipulation sind in Kapitel 3.2 beschrieben. Die Versuchsdurchführung und die Ergebnisse der Versuche sind in Kapitel 5 dargestellt. Kapitel 6.2 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen zur Manipulation. Der Ausblick in Kapitel 7.2 weist auf weiterführende interessante Arbeiten hin.

2 Materialien

Auf Grund der verschiedenen Hybridisierungsformen seiner Valenzelektronen kommt Kohlenstoff in vielen unterschiedlichen Allotropen, also verschiedenen Formen im gleichen Aggregatzustand, vor. Die beiden 3-dimensionalen Festkörper, elektrisch isolierender Diamant mit tetraedrischen Bindungen und leitfähiges Graphit, welches aus gestapelten, (quasi) 2-dimensionalen Graphenen mit einem frei beweglichen Elektron pro Kohlenstoffatom besteht, gehören dazu. Gleiches gilt für (quasi) 1- und 0-dimensionale Allotrope des Kohlenstoffs, die Kohlenstoff-Nanoröhrchen bzw. die Fullerene. Diese Arbeit beschäftigt sich im Wesentlichen mit dem 2-dimensionalen Graphen und Nanometer großen 0-dimensionalen auf Nanographen basierenden Molekülen.

2.1 Graphen

2.1.1 Struktur

Monolage

Eine schematische Darstellung des atomaren Gitters von Graphen ist in Abbildung 2.1 gezeigt [58]. Es besteht aus einer atomaren Lage aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, wobei innerhalb der Lage jedes Atom kovalent zu 3 benachbarten Atomen gebunden ist [58]. Der atomare Abstand beträgt 0,142 nm. Die Atome bilden ein 2-dimensionales, hexagonales Gitter mit einem atomaren Bindungswinkel von 120° . Abbildung 2.2 (a) zeigt die primitiven Einheitsvektoren im Graphengitter. Die Gittervektoren \vec{a} und \vec{b} spannen die Einheitszelle auf. Eine Einheitszelle enthält 2 Atome. Die Gitterkonstante des Graphen stimmt mit der von Graphit überein und beträgt 0,2461 nm [58, 68].

Bilage und Graphit

Eine Multilage Graphen ergibt sich durch Stapeln einzelner Graphene. Ein Kristall, bestehend aus einer großen Anzahl von epitaktisch, in AB-Packungsweise, gestapelten Graphenlagen, heißt Graphit. Die einzelnen Lagen sind dabei nur durch schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen gebunden [69]. Die Gitterkonstante senkrecht

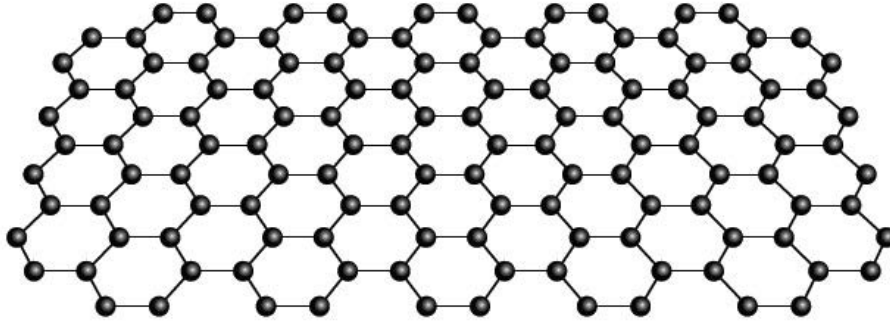


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des atomaren Kristallgitters von Graphen

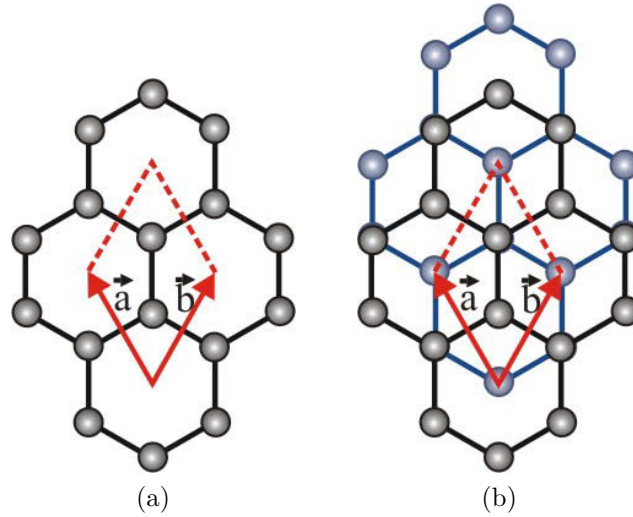


Abbildung 2.2: Einheitszelle des Kristallgitters mit Gittervektoren \vec{a} und \vec{b} . (a): Monolage Graphen. (b): Bilage Graphen, obere Lage: schwarz, untere Lage: blau

zu den Graphenebenen beträgt 0,33 nm. Die atomare Struktur einer Bilage Graphen ist in Abbildung 2.2 (b) veranschaulicht [58]. Die zweite Lage Graphen ist in AB-Packungsweise, also nicht kongruent, sondern um einen Atomabstandsvektor versetzt, gestapelt. Wird eine solche Doppellage Graphen als Einheit betrachtet, enthält die Einheitszelle, aufgespannt durch die Vektoren \vec{a} und \vec{b} , 4 Atome [58].

2.1.2 Elektronische Eigenschaften

Monolage

In den Kohlenstoffatomen des Graphens befinden sich je 3 Valenzelektronen in einem sp^2 -hybridisierten Orbital und ein Valenzelektron im unhybridisierten p_z -Orbital. Ein Kohlenstoffatom ist über das sp^2 -Hybridorbital kovalent zu je drei Nachbaratomen gebunden. An diesen Bindungen nicht beteiligte Valenzelektronen besetzen die senkrecht zur Graphenebene stehenden p_z -Orbitale. Die p_z -Orbitale überlappen jedoch untereinander und bilden ein zweidimensionales, delokalisiertes π -System mit einem frei beweglichen π -Elektron je Atom. Dieses π -System verursacht ein metallisches leitfähiges Verhalten des Graphens [70, 71].

Die elektronischen Eigenschaften von Materialien werden wesentlich durch ihre Bandstrukturen bestimmt. Die elektronische Bandstruktur des Graphens kann in Tight-Binding-Näherung berechnet werden [72] und ergibt [73]:

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{ak_x}{2} + 4 \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{\sqrt{3}ak_y}{2}} \quad (2.1)$$

Hierbei sind das Austauschintegral $\gamma_0 = 3,2$ eV, die Gitterkonstante $a = 0,2461$ nm sowie k_x und k_y die Wellenzahlen in x- bzw. y-Richtung. Es gilt für den Gesamtwellenzahlbetrag $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$. Die Vernachlässigung höherer Terme einer Taylor-Entwicklung um einen K-Symmetriepunkt ergibt:

$$E = \pm c\hbar k \quad (2.2)$$

Hier ist c die Ladungsträgersgeschwindigkeit (Fermi-Geschwindigkeit) und \hbar das plancksche Wirkungsquantum geteilt durch 2π . Die Dispersion (Bandstruktur) um die K-Symmetriepunkte ist also theoretisch linear. Diese Bandstruktur ist in Abbildung 2.3 (a) in einer k-Dimension dargestellt. Diese Linearität lässt sich auch experimentell bestätigen [14].

Das wabenartige Gitter des Graphen lässt sich auch durch zwei trigonale Elementargitter beschreiben [73]. Ein Ladungsträger, der sich durch Graphen bewegt, bewegt sich somit durch die zwei Untergitter. Damit kann die Ladungsträgerwellenfunktion durch Überlagerung zweier quantenmechanischer Zustände der jeweiligen

2 Materialien

Untergitter beschrieben werden. Der Zustand des Ladungsträgers ist damit zweifach entartet. Der Träger erhält dadurch eine weitere Quantenzahl, die Chiralität, also eine linke oder rechte Händigkeit, ähnlich zu den zwei möglichen Projektionen des Eigendrehimpulses. Die Wellenfunktion der Ladungsträger im Graphen ist also als Superposition von Zuständen mit linker oder rechter Chiralität zu betrachten [73]. Dieser Sachverhalt ist bei Festkörpern einzigartig und macht zur Beschreibung der Ladungsträger die Verwendung eines 4-Spinors und der Dirac-Gleichung anstatt der Schrödinger-Gleichung erforderlich [16, 74]. Die Dirac-Gleichung für masselose Teilchen im Vakuum entspricht der in Gleichung 2.2 bereits hergeleiteten Energie-dispersion mit dem Impulsbetrag $p = \hbar k$:

$$E = \pm cp \tag{2.3}$$

Die Energie und der Impuls können hier nach dem Korrespondenzprinzip als Operatoren mit $E = d/dt$ und $\vec{p} = d/d\vec{r}$ (angewendet auf Wellenfunktionen) betrachtet werden [74]. Die Bewegungsgleichung für die freien Elektronen in Graphen ist durch die Dirac-Gleichung gegeben, während die Elektronen klassischer Halbleiter mit der Schrödinger-Gleichung beschrieben werden. Die Dirac-Gleichung wird allgemein zur Beschreibung masseloser Fermionen verwendet und findet ebenfalls bei relativistischen Teilchen wie Photonen Anwendung [14, 73].

Die effektive Masse der Ladungsträger in Graphen lässt sich damit theoretisch angeben mit [14, 73]

$$m = 0. \tag{2.4}$$

Die verschwindende effektive Masse in Graphen geht einher mit einer konstanten Ladungsträgergeschwindigkeit (Fermi-Geschwindigkeit) $c \approx 10^6$ m/s, rund 1/300 der Vakuumlichtgeschwindigkeit.

Die Beweglichkeit der Ladungsträger in Graphen beträgt bis zu $2 \cdot 10^5$ cm²/Vs [26]. Auf Grund weitgehender Defektfreiheit in freihängendem Graphen liegt auf eine Entfernung von etwa 1 μ m ballistischer Transport der Ladungsträger vor. Bei klassischen 2-dimensionalen Elektronengasen in Halbleitern oder bei defektbehaftetem Graphen ist die Mobilität weitgehend unabhängig von der Ladungsträgerkonzentration [75]. Beim ballistischem Transport in Graphen jedoch hängt die Beweglichkeit von der Ladungsträgerkonzentration ab. In freihängendem Graphen zeigt sich beispielsweise eine Ladungsträgerdichte von $(2-10) \cdot 10^9$ cm⁻², die eine Größenordnung kleiner ist, als die in Graphen auf Substrat [75].

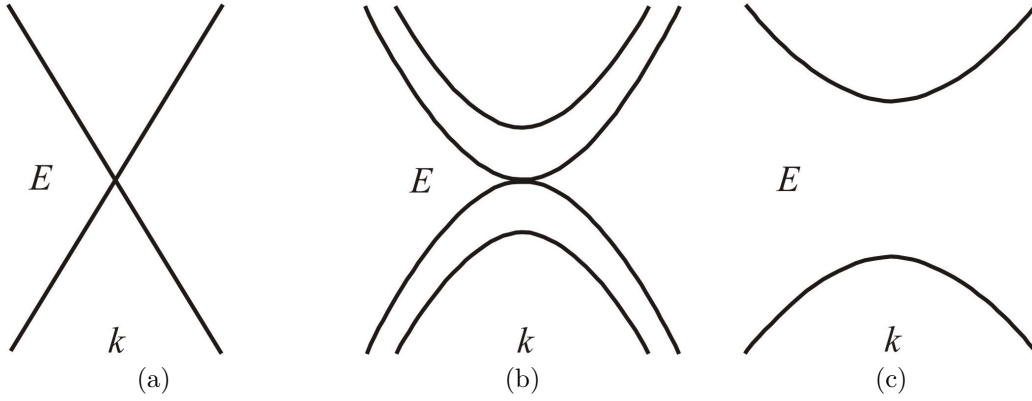


Abbildung 2.3: Energiedispersionen (Bandstrukturen) dargestellt in einer Dimension in k in der Umgebung des K-Symmetriepunktes für (a): Monolage Graphen (linear), (b): Bilage Graphen (linear plus parabolisch) und (c): Graphit (parabolisch)

Bilage

Die Dispersionsrelation einer epitaktisch in AB-Packungsweise gestapelten Bilage unterscheidet sich von der einer Monolage. Durch die Wechselwirkung (Kopplung) der Atome der beiden Graphene mit jeweils 0,4 eV miteinander spalten sich die 2 Energiebänder einer Monolage in 4 auf [73]. Außerdem erhalten die Ladungsträger eine nicht verschwindende effektive Masse. Es gilt der Zusammenhang zwischen der Masse und der Kopplung $0,4 \text{ eV} = 2mc^2$ [73]. Die effektive Masse beträgt damit $m \approx 0,02 m_e$ mit der Elektronenmasse m_e .

Die Dispersion ist in Abbildung 2.3 (b) für eine k -Dimension aufgezeichnet. Die Bandlücke verschwindet, wie es bei einer Monolage der Fall ist. Jedoch anstatt der Dirac-Gleichung für masselose Teilchen findet im Fall der Bilage Graphen die Dirac-Gleichung für massive Teilchen Verwendung [73]. Die entsprechende Energie-Impuls-Beziehung einer Doppellage Graphen ist

$$E = \pm mc^2 \pm \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}. \quad (2.5)$$

Eine nicht in AB-Packungsweise sondern verdreht gestapelte Doppellage Graphen, wie sie thermisch [76] oder mittels der später in dieser Arbeit beschriebenen Manipulationstechnik erzeugt werden kann (Kapitel 5.4), hat nicht die Dispersion einer AB-gestapelten Bilage [77].

Graphit

Die Ladungsträgerdichte in makroskopischem Graphit liegt auf Grund von Defekten im Graphitkristall bei über 10^{11} cm^{-2} je Graphenlage [78], und damit weit höher als die einer Monolage Graphen (Kapitel 2.1.2). Ladungsträger in makroskopischem Graphit zeigen mit $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gewöhnlich eine etwas geringere Beweglichkeit als die in Graphen. Dies liegt wiederum in Defekten begründet, welche sich im makroskopischen Graphitkristall befinden [78]. Es findet also ohmscher anstatt ballistischer Transport statt. Bei Temperaturen von 270 K zeigte sich beispielsweise eine Beweglichkeit von $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [79]. In hinreichend kleinen, mikroskopischen Graphitflocken jedoch findet ein Übergang zu ballistischem Transport statt und die Mobilität liegt mit bis zu $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ deutlich höher, und ist somit viel höher als die des Graphens [78]. Die Ladungsträgerdichte beträgt bei Raumtemperatur in Graphitflocken $7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ je Graphenlage [78], und liegt somit mit der des einzelnen Graphens in gleicher Größenordnung.

Freie Elektronen in Graphit werden mit der Schrödingergleichung beschrieben. Die Dispersion ist in Abbildung 2.3 (c) gezeigt und gegeben durch [73]

$$E = \frac{m}{2} (\hbar k)^2. \quad (2.6)$$

Dies entspricht der klassischen Energie-Impuls-Beziehung bzw. der Schrödingergleichung bei verschwindendem äußeren Potential unter Verwendung der Operatoren für E und p nach dem Korrespondenzprinzip analog zu Graphen in Kapitel 2.1.2.

Die effektiven Massen von Elektronen und Löchern in Graphit sind gleich, wie es auch in der Monolage und der Bilage Graphen der Fall ist. Die effektive Masse m der Ladungsträger in Graphit ergibt sich wie auch für Halbleiter im allgemeinen aus der Krümmung der Bänder ($E(k)$) nach

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}. \quad (2.7)$$

2.1.3 Mechanische Eigenschaften

Grundlegende mechanischen Eigenschaften sind von Graphen bekannt [58], und wurden parallel zu dieser Arbeit erstmals bestimmt. Die Kraft, die benötigt wird, um Graphen parallel zur Graphenebene zu brechen, wurde zu 40 N/m bestimmt [57]. Daraus ergibt sich ein besonders großes Elastizitätsmodul von rund 1 TPa [57, 80]. Dieser Wert entspricht dem mehr als 200-fachen des Moduls von Stahl und ist das höchste, das je gefunden wurde [58, 81]. Die Zugfestigkeit ist mit rund 100 GPa ebenfalls die höchste, die je ermittelt wurde und das 125-fache von Stahl [57]. Aus der Ebene heraus ist Graphen leicht biegsam, kann jedoch in der Ebene spröde

reagieren [82].

2.2 Nanographen

2.2.1 Struktur

Bei dem Molekül Hexabenzocoronon (HBC) handelt es sich um einen polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoff (PAH) [71]. Ein HBC besteht aus 42 Kohlenstoffatomen, was 13 Benzolringen entspricht. Eine solche oder ähnliche Nanometer große Scheibe Graphen wird allgemein auch als Nanographen bezeichnet. Unter Umgebungsbedingungen befinden sich die Moleküle im festen Aggregatzustand, sind eher starr und durch den ausgedehnten Aromaten schlecht löslich [71]. Ein HBC- und ein HBC- C_{12} -Molekül sind in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Durch die 6 symmetrisch angeordneten, konformativ leicht veränderlichen Dodekyl-Substituenten $C_{12}H_{25}$ (kurz: C_{12}) wird dem HBC- C_{12} gegenüber einem HBC eine verbesserte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln vermittelt.

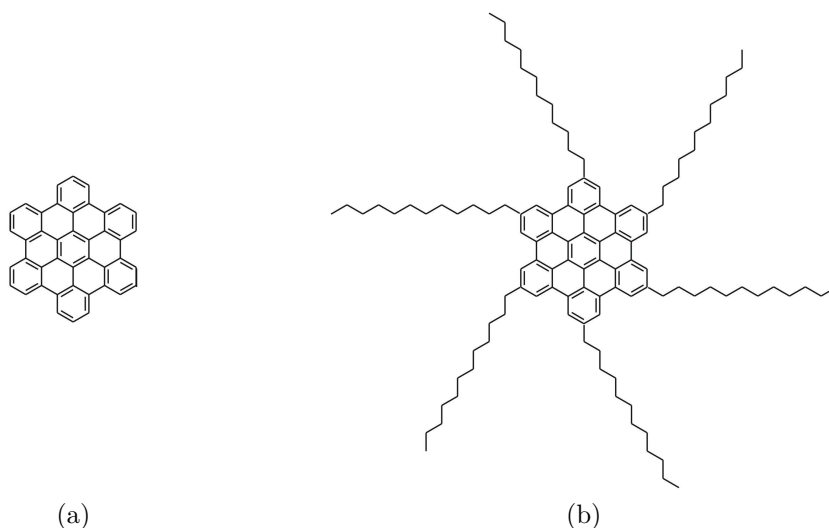


Abbildung 2.4: Schematische Darstellungen zweier Nanographene (a): Hexabenzocoronon (HBC) und (b): Hexa-*peri*(Dodecyl)-Hexabenzocoronon (HBC- C_{12})

2.2.2 Synthese

Synthesekonzepte von Hexa-*peri*-Hexabenzocoronen-Derivaten sind entwickelt und mit verschiedenen Methoden auf Struktur und Zusammensetzung untersucht worden [83, 84, 85, 86, 87]. HBC kann aus verzweigten Oligophenylene mit Cu (II)-Salzen wie CuCl_2 und einem anderen Katalysator synthetisiert werden. Die grundsätzliche Syntheseabfolge zur Herstellung des in dieser Arbeit verwendeten HBC-Derivates und ähnlicher Derivate ist in Abbildung 2.5 dargestellt [88]. Zuerst werden Hexaphenylbenzole durch mit Di-Kobalt-Carbonyl ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) katalysierte Cyclodehydrogenation aus substituiertem Diphenylacetylen synthetisiert [89]. Danach folgt eine oxidative Dehydrogenation des Hexaphenylbenzol zu Hexa-*peri*-Hexabenzocorononen mit Kupferchlorid (CuCl_2) und Aluminiumchlorid (AlCl_3) als Katalysatoren [90]. Die Art der Substituenten (R) kann vielfältig variiert werden, und beispielsweise aus Alkylseitenketten [91], Alkylphenyl- [92] und Alkylestersubstituenten [93] oder auch aus Azobenzol-Schaltereinheiten [94] bestehen. In dieser Arbeit wird ausschließlich ein alkylsubstituiertes, symmetrisches HBC-Derivat mit Dodecylseitenketten (HBC- C_{12}) untersucht [89].

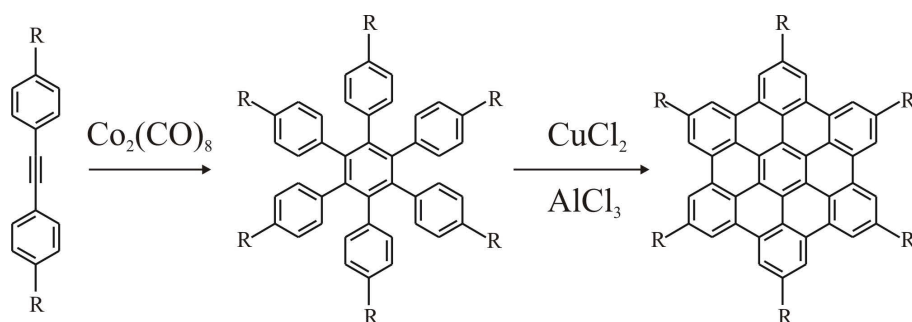


Abbildung 2.5: Grundsätzliche Syntheseabfolge zur Herstellung des HBC- C_{12} : Diphenylacetylen reagiert zu Hexaphenylbenzol und anschließend zu Hexa-*peri*-Hexabenzocorononen, Substituent $\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Alkylphenyl, Alkylester oder Azobenzol

2.2.3 Elektronische Eigenschaften

Die optischen Absorptions- und Fluoreszenzspektren eines HBC-Alkylderivates lassen auf eine Anregungsenergie (Bandlücke), also den energetischen Unterschied zwischen höchstem besetztem (HOMO) und niedrigstem unbesetztem Energieniveau (LUMO), für HBC- C_{12} von 2,7 eV schließen [95]. Nanographene zeichnen sich wie Graphen durch ein delokalisiertes π -System aus. Hoch geordnete Aggregate von

2.2 Nanographen

HBC-Derivaten weisen beispielsweise eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $1,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf [96]. Nanographene (HBC) sind also Halbleiter. Die Dodekylketten an der Peripherie des HBC weisen wegen der σ - σ -Bindungen eine Anregungsenergie von mindestens $7,3 \text{ eV}$ auf [97] und besitzen kein delokalisiertes π -System. Die Mobilitäten und Leitfähigkeiten von Aliphaten liegen deshalb um Größenordnungen unter denen von Aromaten. Alkylketten sind daher elektrische Isolatoren [98].

3 Methoden

Verschiedene Untersuchungsmethoden werden in dieser Arbeit verwendet. Die Rastertunnelmikroskopie legt die Struktur molekularer Lagen und Substratoberflächen offen. Die Tunnelspektroskopie macht elektronische Eigenschaften des Graphen-Molekül-Systems zugänglich und vergleichbar. Die Rasterkraftmikroskopie dient der Abbildung des elektrisch isolierenden Substrates und des Graphens, und ermöglicht außerdem die Manipulation des Graphens. Die Ramanspektroskopie dient zur Identifizierung von Graphenen. Als Verfahren zur elektrischen Kontaktierung der Graphene wird die Fotolithographie verwendet. Diese Methoden werden im Folgenden eingeführt.

3.1 Rastertunnelmikroskopie und Tunnelspektroskopie

3.1.1 Aufbau

Die Rastertunnelmikroskopie (STM oder RTM) ist ein Verfahren zur Abbildung von Grenzflächen (Oberflächen). Einfache, sowie umfangreiche Beschreibungen und Theorien sind beispielsweise in [71, 99] zu finden. In der Rastersondenmikroskopie im Allgemeinen und in der Rastertunnelmikroskopie im Besonderen wird die Oberfläche abgerastert und dabei jedem x-y-Koordinatenpaar lokale Oberflächeneigenschaften zugeordnet. Der Aufbau eines Rastertunnelmikroskops ist in Abbildung 3.1 dargestellt [71]. Die Tunnelsonde (Tunnelspitze) wird Zeile für Zeile über die Probe geführt. Die Bewegung der Sonde im Nanometermaßstab wird mit einem piezoelektrischen Kristall, an dem die Sonde befestigt ist, durchgeführt. Das Abrastern der Probe erfolgt kontaktlos unter Ausnutzung des Tunneleffektes. Der Tunneleffekt ist im Abschnitt 3.1.3 näher erklärt. Bei der Rastertunnelmikroskopie werden der Tunnelstrom und die z-Koordinate zu jedem x-y-Wertepaar aufgezeichnet. Entweder die z-Koordinate oder der Tunnelstrom wird zur Regelung des Abstandes zwischen Tunnelspitze und Probe verwendet, was weiter in Abschnitt 3.1.2 beschrieben ist.

3 Methoden

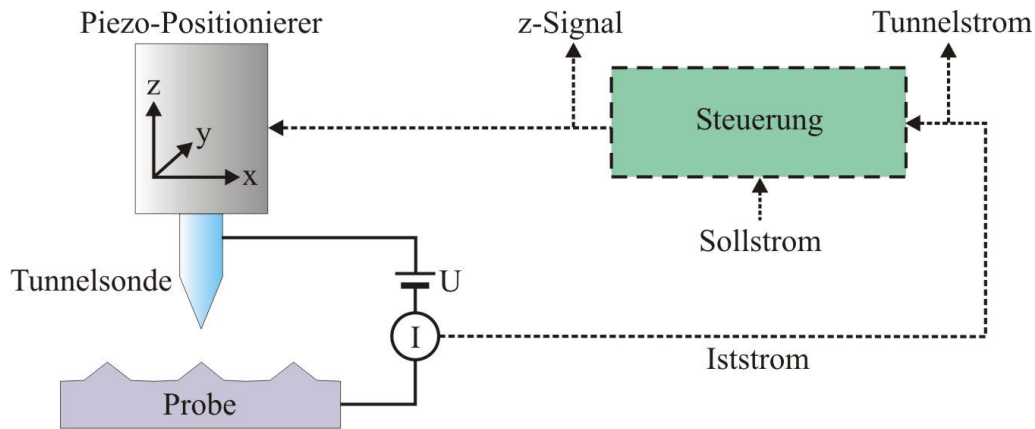


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des wesentlichen Aufbaus eines Rastertunnelmikroskops

3.1.2 Bildgebung

Entweder der gemessene Tunnelstrom oder die z-Position der Tunnelsonde kann kontrastoptimiert in einem STM-Bild dargestellt werden. Der jeweils andere Wert wird während der Messung über den Regelstromkreis auf einem Sollwert möglichst konstant gehalten. Ein STM-Höhenbild ergibt sich dabei, wenn der Tunnelstrom konstant gehalten wird und ein STM-Strombild, wenn die z-Position konstant bleibt. Diese Sachverhalte sind in Abbildung 3.2 in einer Dimension schematisch veranschaulicht [71]. Abweichungen vom Sollwert können dabei als Fehlersignal interpretiert werden. Zwei Oberflächeneigenschaften sind im STM-Bild Kontrast gebend, die Topographie der Oberfläche und deren Materialeigenschaften insbesondere die Tunnelwahrscheinlichkeit. Ohne einen Materialkontrast bildet die Tunnelsonde ausschließlich die Topographie der Oberfläche ab, wohingegen bei ebener Topographie ausschließlich unterschiedliche Materialeigenschaften Kontrast erzeugen können. Im Allgemeinen liegt jedoch eine Überlagerung beider Effekte vor, wie auch in Abbildung 3.2 veranschaulicht. Bereiche der Probe mit höherer und niedrigerer Tunnelwahrscheinlichkeit erscheinen im Höhenbild deshalb höher bzw. niedriger, weil der Abstand zwischen Probe und Tunnelspitze zum Ausgleichen des Stromflusses vergrößert bzw. verringert werden muss (Abbildung 3.2 (a)). Im Strombild geben dementsprechend zusätzlich zur Topographie Orte höherer und niedrigerer Tunnelwahrscheinlichkeit einen hohen bzw. niedrigen Tunnelstrom (Abbildung 3.2 (b)).

3.1.3 Tunneleffekt

Der Tunneleffekt bezeichnet den Sachverhalt, dass ein Elektron eine Barriere, die energetisch höher liegt als das Elektron, zwar nicht klassisch überwinden könnte,

3.1 Rastertunnelmikroskopie und Tunnelspektroskopie

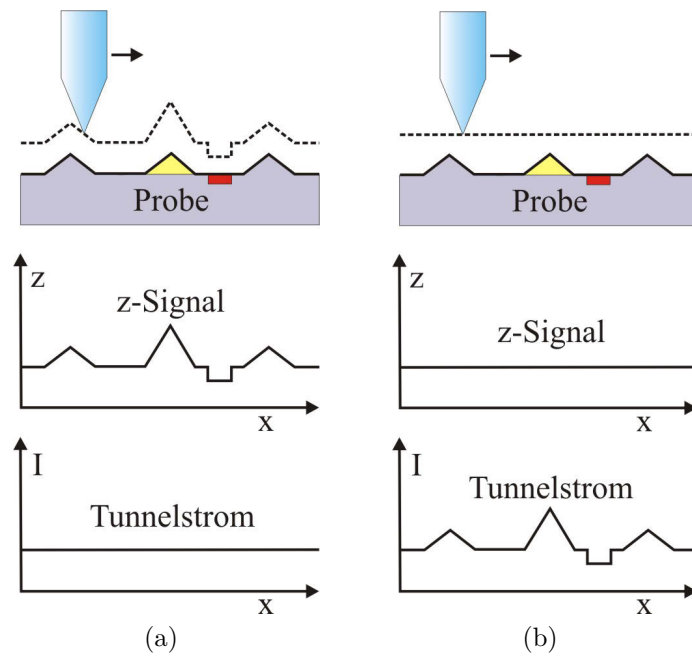


Abbildung 3.2: Schemen der Bewegungen der Tunnelsonde über die Probe in x -Richtung mit entsprechendem z -Signal und Tunnelstrom bei verschwindendem Fehlersignal für (a): Höhenbild des Konstantstrommodus und (b): Strombild des Konstanthöhenmodus. Gelbe und rote Bereiche der Probe sind Bereiche höherer bzw. niedrigerer Tunnelwahrscheinlichkeit

3 Methoden

jedoch aber quantenmechanisch durchtunneln kann. Zur Veranschaulichung ist das Tunneln durch eine rechteckige Barriere in Abbildung 3.3 gezeigt [100]. Das Elektron wird hier durch seine Wellenfunktion beschrieben. Φ_{links} bezeichnet die Wellenfunktion des Elektrons von links einlaufend zuzüglich des an der Barriere reflektierten Anteils, $\Phi_{Barriere}$ diejenige in der Barriere und Φ_{rechts} die nach dem Tunneln rechts auslaufend. Das Quadrat der Wellenfunktion gibt dabei die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons. Als Ansatz zur Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit wird die Wellenfunktion des Elektrons mit der reflektierten und der transmittierten Wellenfunktion links der Barriere bzw. in der Barriere superpositioniert:

$$\Phi_{links} = e^{ikz} + Ae^{-ikz}, \quad (3.1)$$

$$\Phi_{Barriere} = Be^{-\kappa z} + Ce^{\kappa z}, \quad (3.2)$$

$$\Phi_{rechts} = De^{ikz}. \quad (3.3)$$

Hier gilt

$$k = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}} \quad (3.4)$$

und

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m(V - E)}{\hbar^2}}. \quad (3.5)$$

Durch Gleichsetzen der Wellenfunktionen und deren Ableitungen auf Grund der Bedingung der Stetigkeit an den Barrieregrenzen können die Koeffizienten A , B , C und D bestimmt werden. Die Tunnelwahrscheinlichkeit, gegeben durch D^2 , ist damit [100]

$$T = \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa d}. \quad (3.6)$$

A , B , C und D sind Konstanten, z ist die Koordinate der Ausbreitungsrichtung der Welle, k die Wellenzahl, κ die Wellenzahl in der Tunnelbarriere, m_e die Elektronenmasse, m die effektive Masse des Elektrons in der Barriere, E die Energie, V die Höhe der Barriere und d die Breite der Barriere.

In einem Rastertunnelmikroskop ist die Tunnelwahrscheinlichkeit somit exponentiell abhängig von dem Abstand zwischen Probe und Tunnelsonde (d).

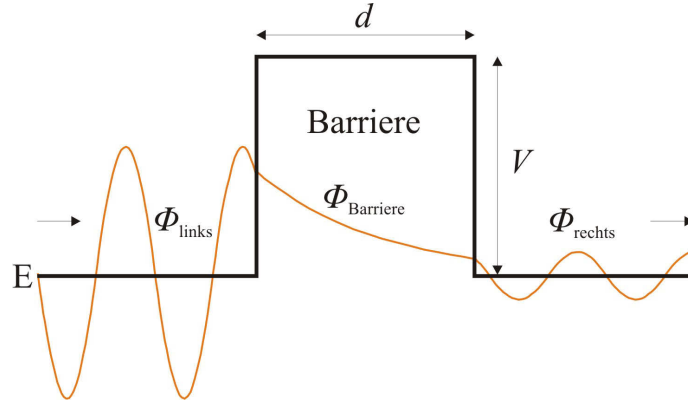


Abbildung 3.3: Wellenfunktionen eines Elektrons der Energie E beim Tunneleffekt mit einer Barriere der Breite d und der Höhe V : Φ_{links} links der Barriere, $\Phi_{Barriere}$ in der Barriere und Φ_{rechts} rechts auslaufend. Tatsächlich eingezeichnet sind die Wellenfunktionen von links einlaufend, in der Barriere und rechts auslaufend. Eine reflektierte Wellenfunktion ist nicht eingezeichnet

3.1.4 Tunnelprozess

Eine Interpretation des Kontrasts in den Mikroskopiebildern kann durch nähere Betrachtung der beteiligten physikalischen Größen erfolgen. Eine einfache theoretische Beschreibung des Tunnelprozesses ist die Tersoff-Hamann-Näherung [101, 102, 103, 104]. Für kleine Tunnelspannungen, tiefe Temperaturen und aus Spitzen emittierten Elektronen, die als ebene Wellen betrachtet werden können, ist der Tunnelstrom im Wesentlichen bestimmt durch die elektronischen Zustände der Probe und der Sonde und die angelegte Spannung:

$$I \sim U n_P(r_0, E_F) n_S(E_F) \quad (3.7)$$

I bezeichnet den Tunnelstrom, U die Tunnelspannung, n_P und n_S die Zustandsdichten der Probe bzw. der Spitze, r_0 die Position der Spitze und E_F die Fermienergie. Die Zustandsdichte der Probe entspricht der Summe der Transmissionswahrscheinlichkeiten der Elektronen in die oder aus den elektronischen Zuständen der Probe. Der gemessene Tunnelstrom ist nach der Tersoff-Hamann-Näherung proportional zur Zustandsdichte der Probe. Bei konstantem Strom aufgezeichnete Rastertunnelmikroskopiebilder können damit als Flächen gleicher Zustandsdichte gedeutet werden [105]. Der Kontrast im STM-Bild (bei ebener Topographie der Probe) zeigt somit Variationen der Zustandsdichte der Probe. Die hier beschriebene Näherung gilt insbesondere unter Verwendung kleiner Tunnelspannungen, wie sie annähernd zur Abbildung von Graphit und Graphen verwendet werden können.

3 Methoden

Weiterführend gibt es über diese einfache Näherung hinausgehende Theorien zur Beschreibung des Tunnelprozesses, welche die Anwesenheit von mehreren Kanälen (Energieniveaus) zum Tunneln der Elektronen [106] oder inelastische Streuung der Elektronen an Phononen oder Elektronen mit einbeziehen [107]. Eine andere, weitergehende theoretische Beschreibung mit Bezug auf die Tunnelspektroskopie wird in Kapitel 3.1.6 vorgestellt.

3.1.5 Tunneln durch eine molekulare Schicht

Wird eine Schicht auf einem Substrat adsorbierter, elektrisch halbleitender oder isolierender Moleküle rastertunnelmikroskopisch abgebildet, müssen die Elektronen von der Tunnelsonde durch die Moleküle in das Substrat tunneln. Das Modell des resonanten Tunnelns kann zur Beschreibung des im STM-Bild entstehenden Molekülkontrastes dienen [108]. Das adsorbierte Molekül besitzt elektronische Zustände auf verschiedenen Energieniveaus, die von tunnelnden Elektronen vorübergehend besetzt werden können. Die Tunnelbarriere ist somit durch das Molekül in 2 Teile aufgespalten bzw. verschmälert, wie in Abbildung 3.4 gezeigt. Die Barriere zwischen Molekül und Substrat ergibt sich aus deren Wechselwirkung miteinander. Die Breite der Barriere zwischen Tunnelspitze und Molekül kann durch die Tunnelspannung und den Sollstrom eingestellt werden. Das System ist dann in Resonanz, wenn ein molekulares Energieniveau mit dem Fermi-niveau der metallischen Tunnelspitze bzw. des Substates übereinstimmt. Durch Anlegen einer entsprechenden Tunnelspannung kann die Resonanz erzeugt werden. Unterschiedliche Molekülschichten oder Teile von Molekülen zeichnen sich durch verschieden gelegene Energieniveaus aus. Der Kontrast im STM-Bild zwischen unterschiedlichen Molekülen oder Molekülteilen beruht also darauf, dass deren Resonanz bei unterschiedlichen Spannungen vorliegt. Abbildung 3.4 (a) zeigt den Ausgangszustand ohne angelegte Spannung. In Abbildung 3.4 (b) und 3.4 (c) sind die Fälle zweier Moleküle mit kleinerer bzw. größerer Anregungsenergie (HOMO-LUMO-Abstand) bei gleicher angelegter Tunnelspannung veranschaulicht. Während das Molekül mit kleinerer Anregungsenergie resonant durchtunnelt wird, ist das Molekül mit größerem Abstand nicht in Resonanz. Daraus ergeben sich bei gleicher Tunnelspannung unterschiedliche Tunnelstromstärken und somit ein Kontrast zwischen den verschiedenen Molekülen oder Molekülteilen im STM-Bild.

3.1.6 Tunnelspektroskopie

Qualitative Beschreibung des Tunnelprozesses

Mit einem Rastertunnelmikroskop lassen sich lokale tunnelspektroskopische Untersuchungen in Abhängigkeit von Position und Abstand durchführen. Bei der in dieser

3.1 Rastertunnelmikroskopie und Tunnelspektroskopie

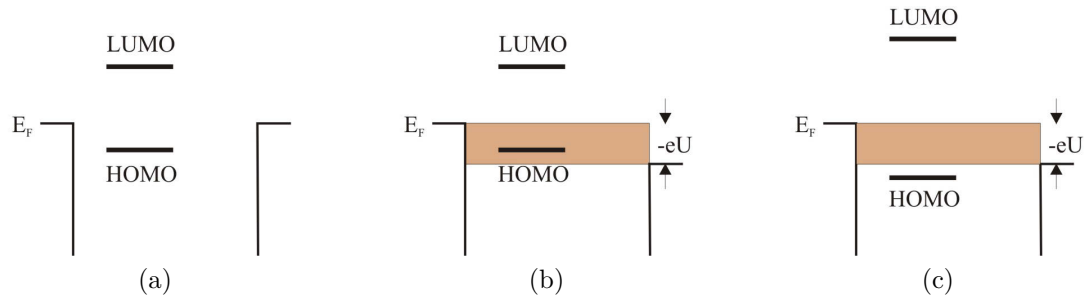


Abbildung 3.4: (a): Energieschema ohne angelegte Spannung am Tunnelspalt zwischen linker und rechter metallischer Elektrode (Probe und Tunnelsonde mit Fermienergie E_F links bzw. rechts), allgemeiner Fall eines im Tunnelspalt energetisch und räumlich unsymmetrisch angeordneten Moleküls. (b): Positive angelegte Spannung U verursacht resonantes Tunneln, HOMO liegt innerhalb des tunnelbaren Energiebereichs (farbig). (c): Zum Vergleich ein Molekül mit größerem Abstand der Energieniveaus vom Fermi-niveau: Gleiche wie in (b) angelegte Spannung U verursacht kein resonantes Tunneln, HOMO liegt außerhalb des tunnelbaren Energiebereichs (farbig)

Arbeit verwendeten Tunnelspektroskopie (STS oder RTS) wird bei konstant gehaltener lateraler sowie vertikaler Position die Tunnelspannung variiert und der resultierende Tunnelstrom gemessen. So ergibt sich eine Strom-Spannungs-Kennlinie (I - U -Kennlinie). Mit der Spannung wird die Energie (Energiebereich) der Zustände, in welche die Elektronen tunneln, variiert, und damit der Strom in Abhängigkeit von der Energie gemessen. Hierdurch wird die lokale elektronische Struktur der Probe zugänglich und mit anderen auf gleiche Weise gemessenen Proben vergleichbar. Die Abbildungen 3.5 (a), (b) und (c) zeigen Energiediagramme des einfachen Falls einer Vakuumtunnelbarriere zwischen metallischer Spitze und metallischer Probe ohne, mit positiver bzw. mit negativer Sondenspannung [100]. Abbildung 3.5 (a) zeigt den Ausgangszustand ohne angelegte Spannung. In Abbildung 3.5 (b) für eine angelegte positive Spannung liegt der Fall des resonanten Tunnelns vor. Jedoch ergibt sich bei gleicher, aber negativer Spannung in Abbildung 3.5 (c) auf Grund der energetisch und räumlich unsymmetrischen Anordnung der molekularen Energieniveaus kein resonantes Tunneln, woraus ein geringerer Stromfluss als für den Fall positiver Spannung resultiert. Im Allgemeinen ergibt sich deshalb eine unsymmetrische Strom-Spannungs-Kennlinie.

3 Methoden

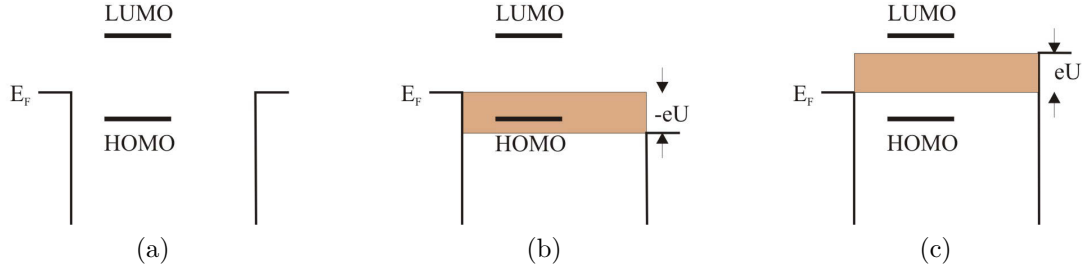


Abbildung 3.5: (a): Energieschema bei verschwindender angelegter Spannung am Tunnelspalt zwischen linker und rechter metallischer Elektrode (Probe und Tunnelsonde mit Fermienergie E_F links bzw. rechts), allgemeiner Fall eines im Tunnelspalt energetisch und räumlich unsymmetrisch angeordneten Moleküls. (b): Positive angelegte Spannung U verursacht resonantes Tunneln, HOMO liegt innerhalb des tunnelbaren Energiebereichs (farbig). (c): Betragsmäßig gleiche, aber negative angelegte Spannung $-U$ verursacht kein resonantes Tunneln, HOMO und LUMO liegen außerhalb des tunnelbaren Energiebereichs (farbig)

Quantitative Beschreibungen des Tunnelprozesses

Sowohl in der rastertunnelmikroskopischen Abbildung von organischen Molekülen als auch insbesondere in der Tunnelspektroskopie ist die in Kapitel 3.1.4 vorgestellte Tarsoff-Hamann-Näherung häufig ungeeignet, da die Voraussetzung hinreichend kleiner Tunnelspannungen nicht erfüllt ist. Deshalb ist hier eine weitergehende Näherung beschrieben. In einem allgemeinen Ansatz lässt sich die Tunnelstromdichte darstellen als [105, 109, 110]

$$J(d, U) = \frac{2\pi e}{\hbar} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} n_P(E) n_S(E - eU) T(d, E, U) (f(E - eU) - f(E)) dE. \quad (3.8)$$

Hier sind n_P und n_S die Zustandsdichten der Probe bzw. der Sonde, T ist die Transmissionswahrscheinlichkeit, E die Energie, m die Masse, U die Spannung und f die temperaturabhängige Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände (Fermi-Verteilung). Diese Näherung zeigt gute Übereinstimmungen mit experimentellen Ergebnissen [109]. Die Transmissionswahrscheinlichkeit T lässt sich schreiben als [105, 111]

3.1 Rastertunnelmikroskopie und Tunnelspektroskopie

$$T(d, U, E) = \exp \left(-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\Phi_P + \Phi_S + eU}{2} - E \right)} \right). \quad (3.9)$$

Für hinreichend tiefe Temperaturen vereinfacht sich die Fermiverteilung zu einer Stufenfunktion und Gleichung 3.8 wird zu

$$J(d, U) = \frac{2\pi e}{\hbar} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 \int_0^{eU} n_P(E) n_S(E - eU) T(d, E, U) dE. \quad (3.10)$$

Da letzten Endes die Probe auf ihre Eigenschaften untersucht werden soll, ist es sinnvoll besonderes Augenmerk auf die Abhängigkeit von der Zustandsdichte der Probe zu legen. Wird die differentielle Leitfähigkeit dI/dU betrachtet, lassen sich folgende Abhängigkeiten von der Zustandsdichte der Probe erkennen:

$$\frac{dI}{dU}(d, U) = A((n_P(E) n_S(E - eU) T(d, E, U))_{E=eU}) \quad (3.11)$$

$$+ \int_0^{eU} n_P(E) \frac{n_S(E - eU)}{dU} T(d, E, U) dE \quad (3.12)$$

$$+ \int_0^{eU} n_P(E) n_S(E - eU) \frac{dT(d, E, U)}{dU} dE. \quad (3.13)$$

Der Proportionalitätsfaktor A entspricht der von den Elektronen durchtunnelten Querschnittsfläche. Ein Teil des Integrals hat sich aufgelöst. Unter der Annahme, dass die Zustandsdichte der metallischen Tunnelsonde spannungsunabhängig ist, fällt der Integralterm 3.12 weg. Die Transmissionswahrscheinlichkeit T in 3.13 ist im Allgemeinen spannungsabhängig, steigt jedoch monoton mit der Spannung, und hat somit Einfluss auf die Absolutwerte von Leitfähigkeit bzw. Strom, aber nur wenig Einfluss auf die elektronische Struktur der Probe, also auf Positionen von Maxima und Minima im Spektrum [105]. Die beiden Integralterme können deshalb unter Beachtung der genannten Einschränkungen vernachlässigt werden. Diese Näherung führt zu dem einfachen Zusammenhang

$$\frac{dI}{dU}(d, U) \sim n_P(E) n_S(0) T(d, E, U). \quad (3.14)$$

Die differentielle Ableitung dI/dU der I - U -Kennlinie ist somit proportional zur Zustandsdichte der Probe. Die Transmissionswahrscheinlichkeit bringt die Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen von ihrer Energie und die exponentielle Abstandsabhängigkeit des Tunnelns ein [105, 111]. Die Zustandsdichte

3 Methoden

der Tunnelspitze wird als konstant angenommen.

Werden Tunnelsonde und Messparameter nicht verändert, sondern nur die Probe, macht die Messung von I - U -Kennlinien einen Vergleich der lokalen elektronischen Strukturen verschiedener Proben möglich. In der vorliegenden Arbeit werden auf diese Weise die elektronischen Eigenschaften sowohl unterschiedlicher Bereiche eines Graphen-Nanographen-Systems mit einander als auch die eines Graphen-Nanographen-Systems mit einem Graphit-Nanographen-System verglichen.

3.2 Rasterkraftmikroskopie und Manipulation

3.2.1 Aufbau

Die Rasterkraftmikroskopie (SFM, AFM oder RKM) ist ein bildgebendes Verfahren zur Untersuchung einer Oberfläche unter Ausnutzung der Wechselwirkungskräfte zwischen einer Sonde und der Oberfläche. Ausführliche Beschreibungen der Rasterkraftmikroskopie werden beispielsweise in [112, 113] gegeben. Der allgemeine Aufbau eines Rasterkraftmikroskops ist in Abbildung 3.6 schematisch veranschaulicht. Ein SFM setzt sich im Wesentlichen aus Sensor, bestehend aus Federbalken (*cantilever*) und Sonde (mit Spitze), Laser-Detektor-System, Positionierungssystem, Steuerelektronik mit Regelstromkreis zur Signalarückkopplung und Bildverarbeitungs- und Darstellungssystem zusammen. Die Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops wird folgend in diesem Kapitel beschreiben.

3.2.2 Wechselwirkung zwischen Sonde und Oberfläche

Die Art der Sonde und die sich daraus ergebende Art der Wechselwirkung zwischen Sonde und Oberfläche (Probe) ist maßgebend dafür, welche Oberflächeneigenschaften mit der Rasterkraftmikroskopie gemessen werden können. Die Wechselwirkung zwischen Sonde und Oberfläche geht letztendlich auf die universelle elektromagnetische Kraft zurück. Jedoch führen verschiedene Molekular-, Oberflächen-, Form- und Größeneffekte im Einzelnen zu verschiedenen resultierenden Kräften mit unterschiedlichen Abstandsabhängigkeiten und Stärken [112]. Diese Kräfte lassen sich in langreichweitige und kurzreichweitige einteilen. Zu den langreichweitigen Kräften gehören unter anderen die van-der-Waals-Kraft, die elektrostatische Kraft und die Kapilarkraft und zu den kurzreichweitigen Kräften die repulsive Kraft, die Kraft der kovalenten Bindung, die metallische Adhäsion und die Reibungskraft. Jedoch lässt sich die Wechselwirkung im einfachsten Fall durch nur 2 Kräfte näherungsweise beschreiben. Für lange Reichweiten ist hierbei die van der Waals-Kraft vorherrschend. Sie ist indirekt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes. Die van-der-Waals-Kraft liegt in der Dipol-Dipol-Wechselwirkung jedweder Atome und

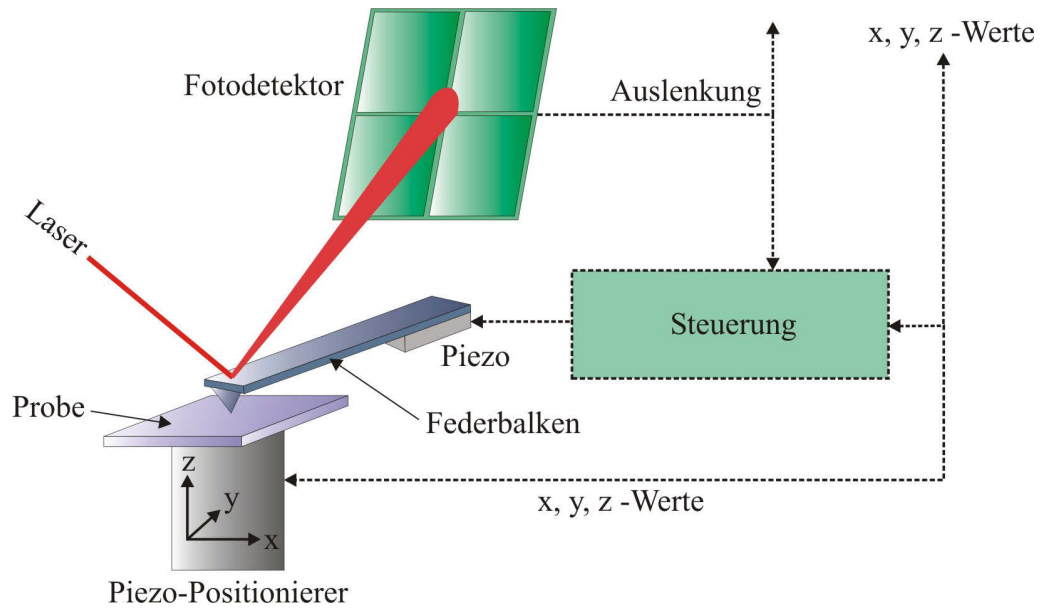


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des wesentlichen Aufbaus eines Rasterkraftmikroskops

Moleküle begründet. Ebenso ist die kurzreichweitige, repulsive Kraft stets präsent. Sie ist indirekt proportional zur achten oder höheren Potenz des Abstandes. Diese Kraft hat sowohl die Pauli-Abstoßung als auch die Kern-Abstoßung als Ursachen. Die Pauli-Abstoßung beruht auf der Tatsache, dass Elektronenwolken im gleichen Zustand nicht den selben Raum einnehmen können. Wird jedoch eine Überschneidung der Orbitale zweier Elektronen erzwungen, führt das zu einer Erhöhung der Energien der Elektronen. Dies verursacht eine Abstoßung, da das System in den Zustand niedriger Energie zurück strebt. Die Kern-Abstoßung beruht auf der Verschiebung der Elektronenwolken bei Überschneidung der Orbitale zweier Elektronen durch die Coulomb-Abstoßung. Dadurch werden die Kerne der Atome unzureichend durch die entgegengesetzt geladenen Elektronen abgeschirmt, was zu einer gegenseitigen Abstoßung der Kerne führt.

Die Wechselwirkung durch die beiden Hauptkräfte, der van der Waals-Kraft und der repulsiven Kraft, lässt sich mit dem Lennard-Jones-Potential beschreiben [114]:

$$\varepsilon = -4\varepsilon_0 \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right) \quad (3.15)$$

Dabei ist ε_0 das Potential am Minimum der Verteilung, σ der effektive molekulare Durchmesser und r der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche. Der Gradient des Lennard-Jones-Potentials gibt die entsprechende Kraftverteilung und ist in Abbil-

3 Methoden

Abbildung 3.7 (a) aufgezeichnet [114]. Eine experimentell ermittelte Kurve, dargestellt in Abbildung 3.7 (b) [112], zeigt qualitativ weitgehende Übereinstimmung mit der berechneten.

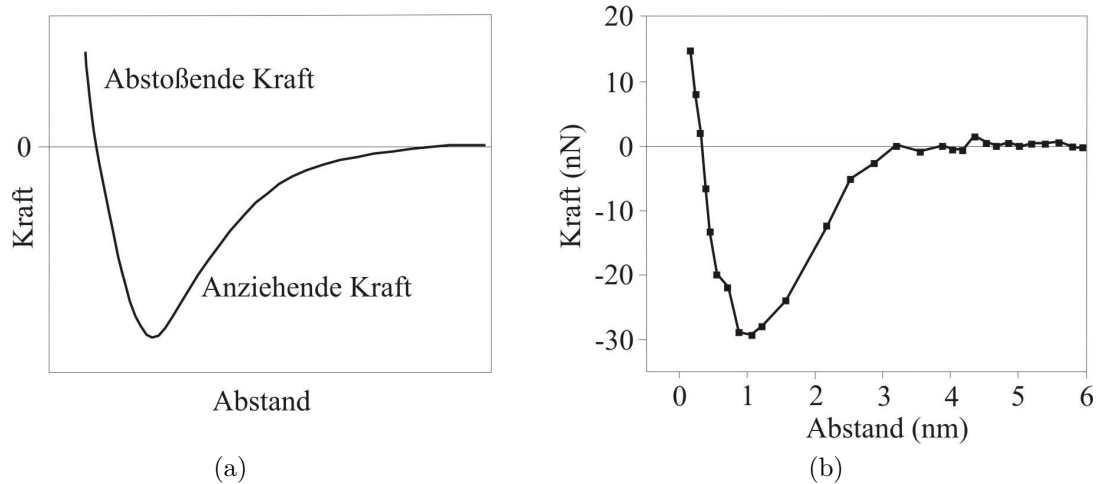


Abbildung 3.7: Lennard-Jones-Kraftverteilung (a): Theoretisch nach Gleichung 3.15 [114] und (b): Experimentell bestimmt [112]

3.2.3 Bildgebung

Kontakt-Rasterkraftmikroskop im Konstantkraftmodus

Bei Verwendung eines Rasterkraftmikroskops (SFM) wie in Abbildung 3.6 im Kontaktmodus befindet sich der Federbalken im ruhenden Zustand [113]. Befindet sich die Sonde nahe der Oberfläche ist sie den Wechselwirkungskräften ausgesetzt, deren Abstandsabhängigkeit im einfachsten Fall durch die Lennard-Jones-Kraftverteilung beschrieben werden kann. Im Kontaktmodus wird die Sonde nahe an die Oberfläche geführt, wodurch die stärkeren, abstoßenden Pauli-Kräfte auf die Sonde wirken können. Dadurch wird der Federbalken aus seiner neutralen Stellung ausgelenkt. Die Auslenkung wird über einen Laserstrahl gehebelt und das Quadratwurzelsignal der Laserintensität in einem Photodetektor gemessen. Die abstandsabhängige Kraft, und damit der Abstand zwischen Sonde und Oberfläche, wird konstant auf einem Sollwert gehalten. Ist die Auslenkung des Federbalkens zu groß oder zu klein, wird die z-Position der Oberfläche verringert bzw. erhöht und so eine Abweichung vom Sollwert des Abstandes ausgeglichen. Wird die Oberfläche mit Hilfe der x-y-Positionierung des Piezokristalls abgerastert, wird zu jedem x-y-Wertepaar eine z-Position und als Fehlersignal die Abweichung der Auslenkung aufgezeichnet. Daraus ergibt sich ein

Bild der Topographie der Oberfläche. Die zweidimensionale rasterkraftmikroskopische Abbildung der Oberfläche entspricht demnach einer Fläche konstanter Kraft.

Zusätzlich zum beschriebenen Topographiekontrast kann eine Oberfläche einen Materialkontrast aufweisen, wenn unterschiedliche Materialien abgebildet werden. Die sich aus unterschiedlichen Materialien ergebenden unterschiedlich starken Wechselwirkungskräfte zwischen Oberfläche und Sonde führen bei gleichem Kraft-Sollwert zu verschiedenen Abständen. So wird bei ebener Oberfläche ausschließlich ein Materialkontrast im SFM-Bild sichtbar. Umgekehrt wird bei einheitlichem Material ausschließlich die Topographie der Oberfläche abgebildet. Im allgemeinen liegt jedoch eine Überlagerung der beiden Effekte vor.

Manipulation im Konstantkraftmodus

Die Manipulation findet *in-situ* während des Messbetriebs im Rasterkraftmikroskop statt. Manipulation bezeichnet hier die gezielte Beeinflussung, insbesondere die Verschiebung oder Verformung von Objekten im Nanometermaßstab. Sie kann durch die Einwirkung einer Kraft auf die Probe zur Untersuchung dessen mechanischer Eigenschaften dienen [115]. Für diese Rasterkraftmanipulation wird die Sonde im einfachsten Fall gezielt auf einer Geraden von einem ausgewählten Punkt auf der Probe zu einem anderen bewegt und dabei entweder die Kraft zwischen Oberfläche und Sonde oder die z-Position konstant gehalten. Befindet sich ein Objekt auf dem Manipulationspfad zwischen den beiden Punkten, kann dieses je nach Beweglichkeit und Flexibilität verschoben bzw. verbogen oder auch durchtrennt werden. Übertragen durch die Spitze, wirkt eine laterale Kraft auf das manipulierte Objekt. Die entsprechende Gegenkraft entspricht im einfachen Fall einer Verschiebung des Objekts der Reibungskraft zwischen Objekt und Oberfläche.

Im allgemeinen wird die Probe mit den zu manipulierenden Objekten erst im Kraftmikroskop abgebildet, dann ein geeignetes Objekt ausgewählt und manipuliert und anschließend zur Überprüfung der Manipulation wieder abgebildet. Daraus ergibt sich, dass das Objekt hinreichend auf der Oberfläche immobilisiert sein muss um abgebildet werden zu können, jedoch auch hinreichend beweglich um eine Verschiebung zu ermöglichen. Zur Manipulation kommt deshalb für das Objekt eine physikalische Adsorption in Frage (durch relativ schwache Kräfte wie die van der Waals-Kraft). Da eine mikroskopische Abbildung der schwach gebundenen Nanoobjekte im oben beschriebenen Kontaktmodus kaum möglich ist, wird zur Abbildung im allgemeinen die Amplitudenmodulations-Betriebsart des Rasterkraftmikroskops angewendet, da hierbei relativ geringe laterale und nominale Kräfte auf Oberfläche und Objekte wirken [112].

Amplitudenmodulations-Rasterkraftmikroskop im Konstantamplitudenmodus

Zur Verwendung eines SFM wie in Abbildung 3.6 als amplitudenmoduliertes (auch *intermittent contact* oder *tapping mode*) Rasterkraftmikroskop (AMSFM) wird der Federbalken zum Schwingen gebracht [112]. Mit Hilfe eines Piezokristalls oszilliert der Federbalken bei konstanter Frequenz und mit konstanter Amplitude. Die Frequenz liegt nahe der Resonanzfrequenz des Federbalkens. Die Auslenkung wird mit dem Laserstrahl gehebelt. Das oszillierende Quadratwurzelsignal der Laserintensität wird in einem Photodetektor gemessen und gemittelt. Befindet sich die Sonde im Einflussbereich einer Oberfläche, liegt statt einer freien eine gedämpfte Schwingung vor. Die Dämpfung und damit die Amplitude des Federbalkens ist hierbei abhängig von der Stärke der Wechselwirkung und vom Abstand zwischen Sonde und Oberfläche. Um die Topographie der Oberfläche abzubilden, wird die abstandsabhängige Amplitude konstant gehalten und die absolute z-Position aufgezeichnet. Ist das im Photodetektor gemessene Signal vom Sollwert verschieden, also größer oder kleiner, wird der Abstand zwischen Sonde und Oberfläche vergrößert bzw. verkleinert und so die Abweichung vom Sollwert ausgeglichen. Wird die Probe abgerastert, wird zu jedem x-y-Wertepaar die z-Position und als Fehlersignal die Abweichung der Auslenkung vom Sollwert aufgezeichnet. Wie bei der Abbildung der Oberfläche im Kontaktmodus liegt auch im AMSFM im allgemeinen eine Überlagerung aus Topographie- und Materialkontrast im SFM-Bild vor. Der Materialkontrast ergibt sich hier jedoch dynamisch anstatt statisch aus den unterschiedlich starken Wechselwirkungskräften verschiedener Materialien. Das System Federbalken - Oberfläche entspricht einem gedämpfter Oszillator. Unterschiedliche Dämpfungen der Schwingung des Federbalkens an unterschiedlichen Materialien resultieren in einer Verschiebung der Oszillationsfrequenz und der Amplitude [112].

3.3 Ramanspektroskopie

3.3.1 Aufbau eines Ramanspektroskops

Ein einfaches Ramanspektroskop besteht im Wesentlichen aus einem optischen Mikroskop, einem Laser und einem Spektrographen [58]. Der wesentliche Aufbau ist in Abbildung 3.8 schematisch veranschaulicht. Der Spektrograph enthält mindestens ein Streifengitter und einen CCD-Detektor (CCD-Kamera).

3.3.2 Funktionsweise

Wie in Abbildung 3.8 gezeigt, wird das monochromatische Licht eines Lasers über Spiegel in das optische Mikroskop eingekoppelt und durch ein Objektiv auf der Probe

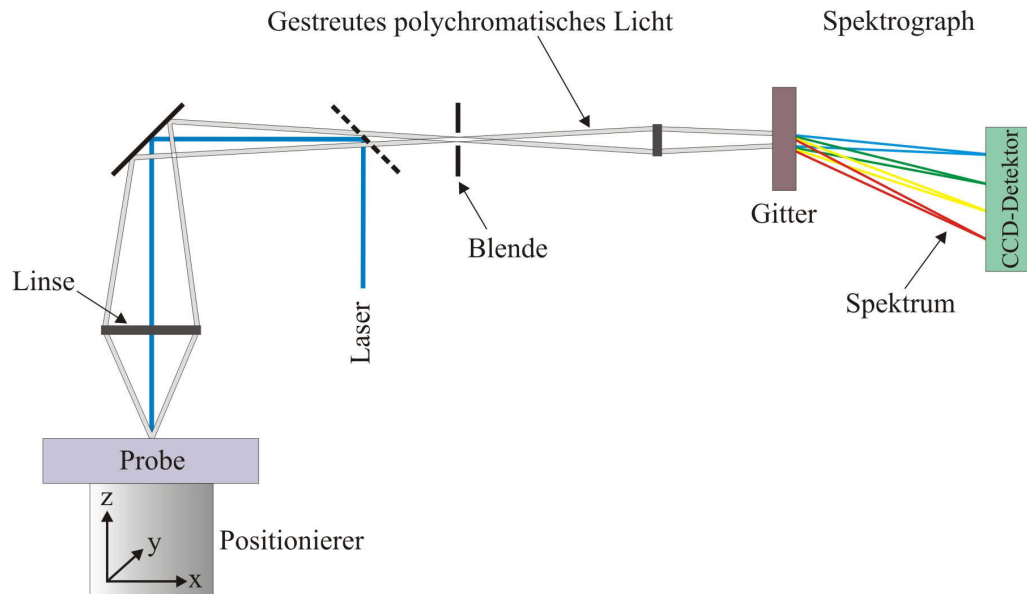


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des wesentlichen Aufbaus eines einfachen konfokalen Ramanspektroskops

fokussiert [58]. Die entscheidende Wechselwirkung des Lichts mit der Probe ist die Ramanstreuung. Der zurück gestreute Teil des Lichts durchläuft den Strahlengang erneut und wird hinter einem halb durchlässigen Spiegel auf einer Blende fokussiert. Dadurch wird unerwünschtes Streulicht entfernt. Mit einer weiteren Linse wird das Licht in den Spektrographen eingekoppelt und auf dem CCD-Detektor fokussiert. Im Spektrograph wird das polychromatische Licht durch energieabhängige Beugung am Streifengitter aufgeweitet, also Licht unterschiedlicher Wellenlängen (Wellenzahlen) räumlich voneinander getrennt und die jeweilige Intensität mit dem CCD-Detektor aufgezeichnet. Je kleiner die Energie des Lichts, desto größer die Beugung und damit der räumliche Abstand auf dem Detektor. Die Intensität des Lichts in Abhängigkeit dieses Energieunterschieds bezeichnet das Spektrum.

3.3.3 Ramanstreuung und -spektrum

Ramanstreuung ist die unelastische Streuung von Licht am Festkörper [116]. Bei diesem Prozess wird ein einfallendes Photon der Energie $E_{ein}=E_{Laser}$ und des Betrags des Impulses $p_{ein}=p_{Laser}$ an der Probe gestreut. Daraus ergibt sich ein unelastisch gestreutes Photon der Energie und des Impulses

$$E_{aus} = E_{ein} \pm E_{Phonon} \quad (3.16)$$

3 Methoden

$$p_{aus} = p_{ein} \pm p_{Phonon} \quad (3.17)$$

E_{Phonon} und p_{Phonon} sind die Energie- bzw. Impulsunterschiede des Ramanprozesses, welche in den hier betrachteten Fällen erzeugten (-) bzw. ausgelöschten (+) Phononen im Festkörper zuzuordnen sind. Hierbei korreliert der Impuls p mit der Wellenzahl k über $p = \hbar k$. Phononen sind quantisiert und treten bei materialspezifischen Energien auf. Diesen charakteristischen Energien lassen sich Linien des Ramanspektrums zuordnen. Charakteristische Spektren von Graphen, Multilagen Graphen und Graphit sind beispielhaft in Abbildung 3.9 gezeigt [58]. Eine Monolage Graphen weist für den sogenannten 2D-Peak eine einzelne Resonanz bei etwa 2700 1/cm auf, wohingegen eine Doppellage Graphen einen unsymmetrischen Peak bei etwa 2725 1/cm, zusammengesetzt aus vier einzelnen Linien unterschiedlicher Gewichtung, aufzeigt. In dieser Arbeit werden mittels Ramanspektroskopie Monolagen Graphen von Bilagen und Multilagen unterschieden und identifiziert.

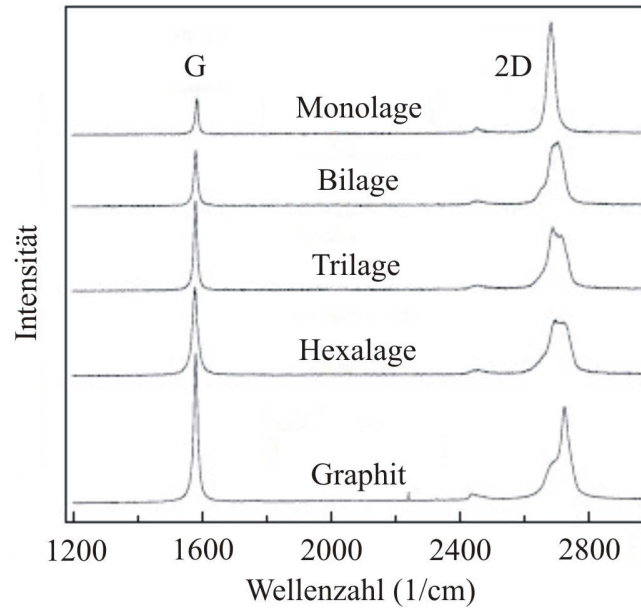


Abbildung 3.9: Charakteristische Ramanspektren von Graphen, verschiedenen Multilagen Graphen und Graphit gegenübergestellt

3.4 Fotolithographie

In einem fotolithographischen Prozess können laterale Strukturen (beispielsweise Leiterbahnen für elektronische Schaltungen), die auf einer Schablone (Maske) vorliegen, auf eine andere Oberfläche übertragen werden. Dazu ist es nötig, die Oberfläche mit einem geeigneten fotoempfindlichen Lack (Harz) zu beschichten, und diesen unter Verwendung der Schablone selektiv zu belichten. Der auf diese Weise strukturierte Fotolack kann wiederum als Maske zur gezielten Strukturierung der Oberfläche durch Bedampfungs- oder Ätzprozesse dienen [9]. In der vorliegenden Arbeit werden fotolithographisch strukturierte Metallleiterbahnen auf elektrisch isolierendem Substrat und Graphen aufgedampft. So werden Graphenproben elektrisch kontaktiert und rastertunnelmikroskopische Untersuchungen ermöglicht.

3.4.1 Justier- und Belichtungseinrichtung

Zur Belichtung des Fotolacks durch eine Schablone wird eine Justier- und Belichtungseinrichtung (JUB) benötigt. Ein einfacher Aufbau einer solchen Anlage ist in Abbildung 3.10 schematisch veranschaulicht. Die Anlage besteht im wesentlichen aus einer UV-Lampe, einem Linsensystem, einem Spiegel, einem Schablonenhalter, einem Probenhalter mit Justierung und einer Blende. Die Blende ermöglicht das Einschalten des UV-Lichts für eine vorgegebene Belichtungszeit. Probe und Schablone können relativ zueinander justiert und dann zur Belichtung einander angenähert werden. Das Licht der UV-Lampe wird mit Hilfe des Linsensystems parallelisiert und durch die Schablone auf die mit Lack beschichtete Probe geworfen.

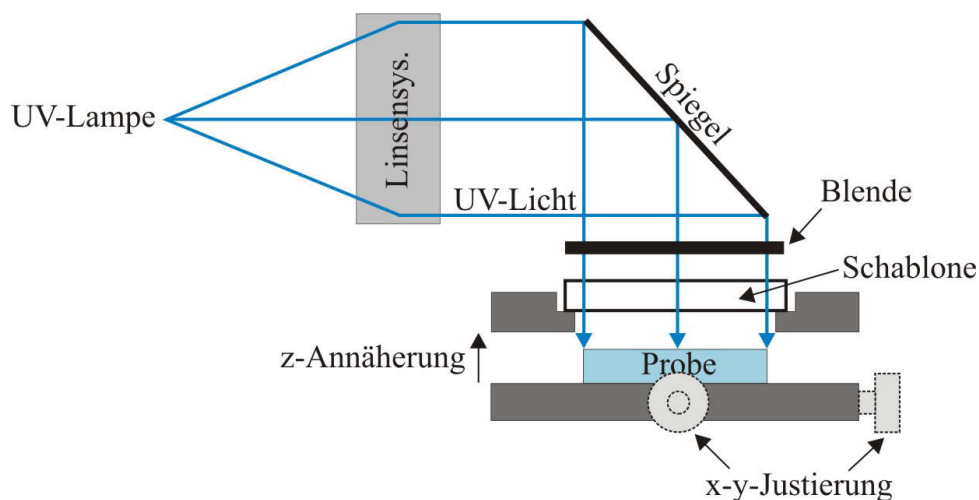


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des wesentlichen Aufbaus einer Justier- und Belichtungseinrichtung (JUB)

3.4.2 Fotolithographie mit Umkehrlack

Zur Durchführung eines fotolithographischen Prozesses wird zuerst ein Fotolack gewählt. Liegt die Schablone als Negativ vor, kann ein Umkehrlack verwendet werden. Dieser kann sowohl als Positiv- als auch als Negativlack Verwendung finden [117]. Zuerst wird die Probe mit dem Umkehrlack beschichtet. Danach wird die Schablone, welche die gewünschte Oberflächenstrukturinformation enthält, in der JUB automatisch oder halbautomatisch auf die belackte Probe gedrückt. Die Leiterbahnstrukturen der Maske sind lichtundurchlässig. Die verbleibenden Bereiche sind lichtdurchlässig, weshalb der Lack in diesen Bereichen belichtet werden kann. Der Lack unter den Leiterbahnstrukturen bleibt unbelichtet. Die Belichtung des Lacks auf der Probe durch die Schablone ist in Abbildung 3.11 (a) veranschaulicht. Die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (UV-Licht) verursacht eine fotochemische Reaktion im Lack. Dadurch werden die belichteten Bereiche löslich, das heißt, der Lack verhält sich wie Positivlack und könnte hier derart weiter prozessiert werden (Abbildung 3.11 (b)). Jedoch werden beim Umkehrlackprozess die belichteten Bereiche durch erhöhte Temperatur in einem Backprozessschritt vernetzt und unlöslich gemacht (Abbildung 3.11 (c)). Zusätzlich wird der Rest des Lacks durch eine Flutbelichtung, das heißt, durch Belichtung ohne Schablone, löslich (Abbildung 3.11 (d)). Der Lack wird damit von einem Positiv- zu einem Negativlack (Abbildung 3.11 (e)). Nun kann der Lack entwickelt werden, wodurch die gewünschten, unlöslichen Lackstrukturen auf der Probe verbleiben. Dies ist in Abbildung 3.11 (f) gezeigt.

Wie in Abbildung 3.11 (f) zu erkennen ist, sind die Kanten des Lacks negativ geneigt. Dies ist entscheidend für das Gelingen der Metallisierung der Probe und der Grund, warum ein Umkehrlackprozess und kein einfacherer Negativlackprozess verwendet wird [117]. Die Ergebnisse der Metallisierungen von Umkehrlack und Negativlack sind in Abbildung 3.12 (a) bzw. in Abbildung 3.12 (b) schematisch veranschaulicht. Die negativ geneigten Kanten des Umkehrlackes sorgen für einen hinreichenden Zugang zum Lack für das Lösungsmittel. Zum Vergleich ergibt sich bei den positiv geneigten Lackkanten nach Bedampfung eine durchgehende Metallschicht (Abbildung 3.12 (b)), wodurch der Lack nicht mehr zuverlässig entfernt werden kann.

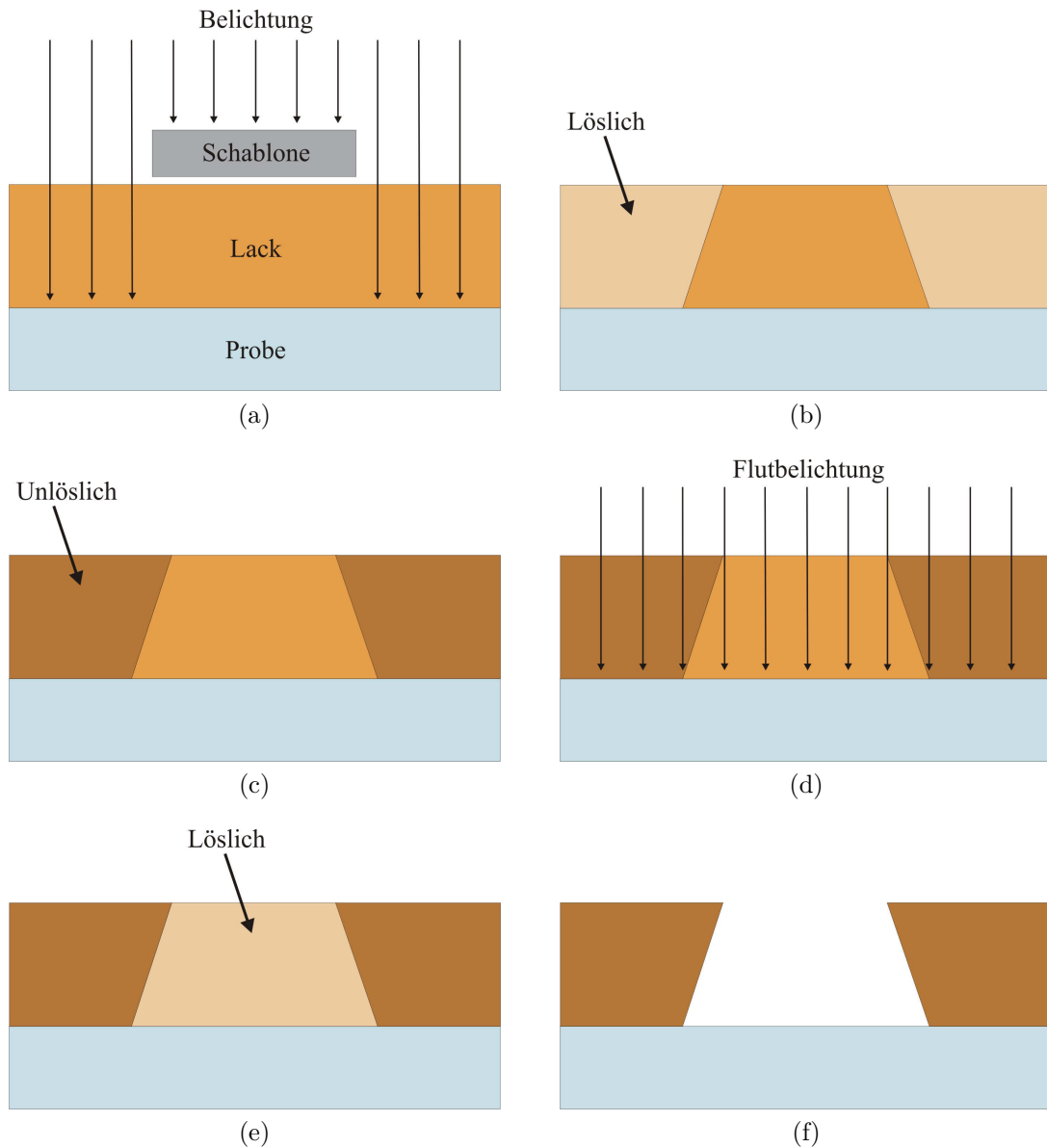


Abbildung 3.11: Fotolithographischer Umkehrlackprozess. (a): Belichtung des Umkehrlacks auf der Probe mit einer Schablone, (b): Belichteter Lack ist löslich, (c): Belichteter Lack durch Backen unlöslich, (d): Flutbelichtung des Lacks, (e): Löslichkeiten der Lackbereiche umgekehrt gegenüber Zustand (b), (f): Löslicher Lackbereich durch Entwickeln mit Lösungsmittel entfernt

3 Methoden

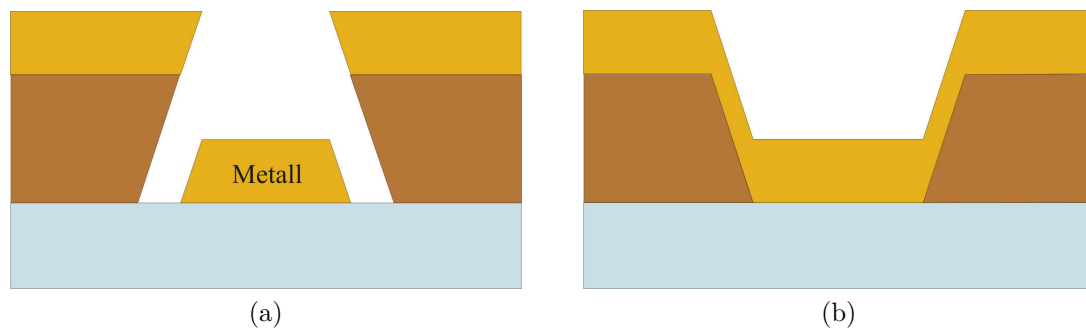


Abbildung 3.12: Fotolithographierter Lack nach Metallisierung mit (a): Umkehrlack und (b): Negativlack ergibt eine unterbrochene bzw. geschlossene Metallschicht

4 Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Nanographen-Graphen-Systemen

4.1 Versuchsdurchführung

4.1.1 Rastertunnelmikroskop

Für die mikroskopischen und spektroskopischen Messungen in dieser Arbeit wird ein *beetle-type*-STM verwendet. Der Messkopf des Mikroskops ist in Abbildung 4.1 schematisch veranschaulicht [71]. Die Probe auf dem Probenhalter wird mit drei Stahlplättchen an einem magnetischen Dreibein befestigt und mit drei Schrauben von Hand der Tunnelsonde angenähert, bis ein Tunnelstrom gemessen und die Abstandsregelung durch die elektronische Steuerung übernommen werden kann. Die drei trigonal angeordneten piezo-elektrischen röhrenförmigen Positionierer (Piezoröhrchen) dienen zur x-y-Positionierung und zum Rastern. Ergänzend dazu führt das mittlere Piezoröhrchen die z-Positionierung aus.

Die Ansteuerung des Messkopfes und der Piezoröhrchen zur Positionierung und Abstandsregelung wird mit einer Software [118] über eine Elektronik [119] vorgenommen. Zusätzlich zur am Tunnelspalt angelegten Gleichspannung können Spannungsschübe mit einem Funktionsgenerator addiert werden. Verwendet werden rechteckige Spannungsschübe mit 3 bis 5 V und Impulsbreiten von 1 μ s. Diese Spannungsimpulse können wegen der entstehenden höheren elektrischen Feldstärken und höheren Temperaturen auf Grund größerer Stromdichten zur Formänderung und Reinigung der Tunnelspitze genutzt werden. So können diese zur Verbesserung des Auflösungsvermögens dienen. Desweiteren können sie die Adsorption und Desorption einer molekularen Lage auf Graphen induzieren oder begünstigen.

4.1.2 Probenpräparation Graphen

Zur Erzeugung einzelner und mehrerer Lagen Graphen wird natürlich vorkommendes Graphit [120] verwendet. Vor dem Anlagern des Graphens wird die Substratoberfläche in Aceton sowie 2-Propanol und anschließend in einem Sauerstoffplasma 10 min

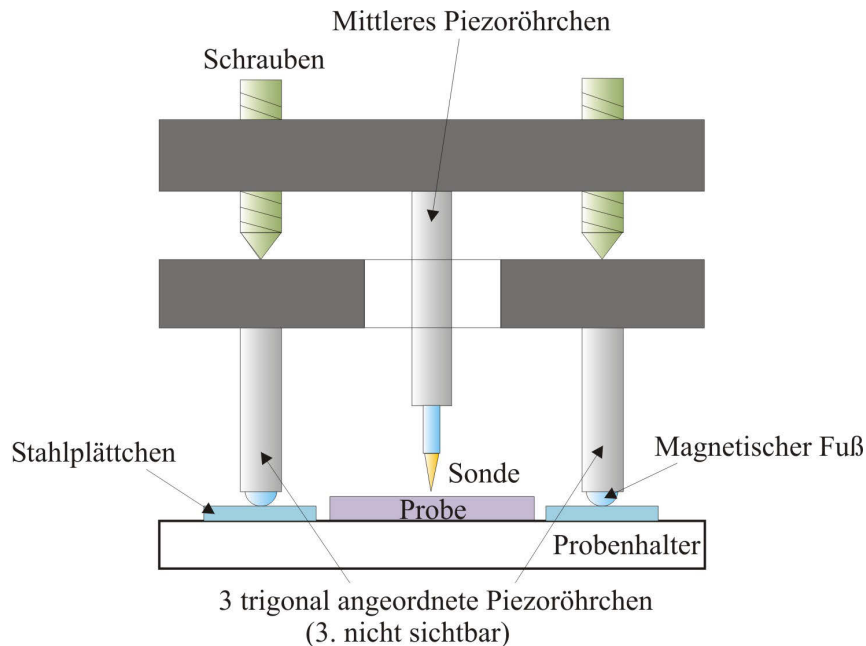


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des verwendeten STM-Messkopfes

gereinigt [121]. Unmittelbar danach werden die Graphenproben präpariert. Die Graphene werden durch mechanisches Spalten des Graphits hergestellt. Graphitflocken werden durch die gleichzeitige Anwendung von Klebeband [122] von zwei Seiten vielfach gespalten. So werden dünne Schichten von Graphit erzeugt. Diese Schichten werden samt Klebeband auf ein thermisch oxidiertes Siliziumsubstrat mit 90 nm Siliziumdioxid (SiO_2) [123] gedrückt und anschließend wieder abgezogen. Dadurch bleiben unter anderem Monolagen Graphen sowie Bilagen Graphen auf dem Substrat zurück. Diese können mit einem optischen Mikroskop gefunden werden [24]. Ein optisches Mikroskopiebild eines rund $1000 \mu\text{m}^2$ großen Graphens ist als Beispiel in Abbildung 4.2 dargestellt.

Identifikation des Graphens im optischen Mikroskop

In dieser Arbeit ist die Abbildung des Graphens auf Substrat im optischen Mikroskop weitgehend kontrastoptimiert, da ein Siliziumsubstrat mit einer Oxiddicke von 90 nm gewählt wurde. Bei dieser Dicke wird der Kontrast zwischen dem Graphen auf Substrat und dem Substrat, integriert über den Bereich des sichtbaren Lichts, maximal [124]. Abbildung 4.3 zeigt diesen Bildkontrast in Abhängigkeit von der Siliziumdioxiddicke.

Die Graphene werden in einem optischen Phasenkontrastmikroskop [125] bei einer mikroskopischen (analogen) Vergrößerung von 200 (20-fach Objektiv und 10-

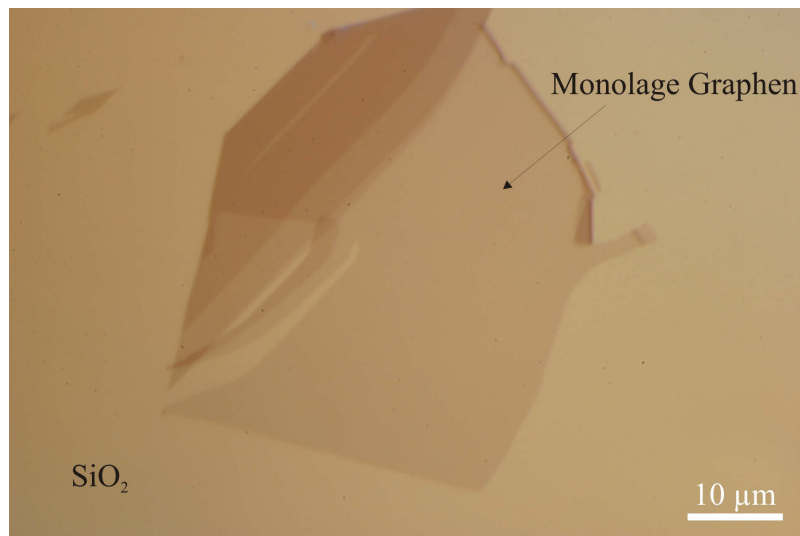


Abbildung 4.2: Optisches Phasenkontrastmikroskopiebild einer rund $1000 \mu m^2$ großen Monolage Graphen auf Siliziumsubstrat mit 90 nm Siliziumdioxid

fach Okular) gesucht. Fotografische Aufnahmen der Graphene werden größtenteils mit einem 100-fach Objektiv gemacht. In Abbildung 4.4 sind die für diese Arbeit verwendeten Proben „Monolage Graphen 1“, „Monolage Graphen 2“ und „Bilage Graphen 1“ abgebildet. Fotos der Probe „Bilage Graphen 2“ können nur in Kapitel 4.1.2 mit Photolack oder Kontakten betrachtet werden.

Identifikation des Graphens im Ramanspektroskop

Da Monolagen Graphen und Bilagen Graphen im optischen Mikroskop nicht zweifelsfrei von einander und von Multilagen Graphen unterschieden werden können, werden Raman-spektroskopische Messungen durchgeführt.

Für die Messungen wird ein Dreifach-Spektrometer verwendet [126, 127]. Zur optischen Anregung der Probe dient ein Argon-Krypton-Ionenlaser [128] mit einstellbarer Wellenlänge, gesetzt auf kurzwelliges blaues Licht, und einer gewählten Leistung von 0,16 mW. Der Laserstrahl wird mittels eines motorisierten Probenstisches auf der Probe positioniert und von Hand fokussiert. Zum Abbilden und Fokussieren wird ein optisches konfokales Mikroskop mit einem Objektiv mit 100-facher Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0,9 benutzt. Die Größe des fokussierten Laserstrahls beträgt etwa $1 \mu m$ und ist damit hinreichend kleiner als eine Graphenprobe. Es werden zu jeder Probe 20 Messungen je 20 s durchgeführt und gemittelt.

Die Spektren von vier in diesem Teil der Arbeit verwendeten Graphenproben sind in Abbildung 4.5 zusammengefasst. Die Monolagen Graphen weisen eine einzelne

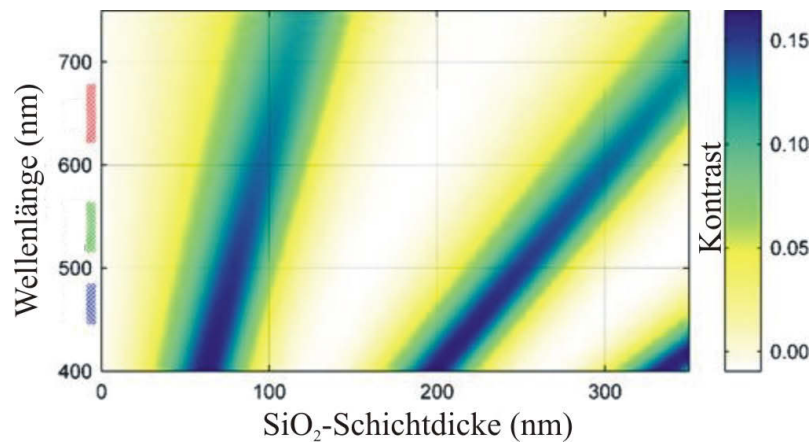


Abbildung 4.3: Theoretisch berechneter Kontrast einer Monolage Graphen auf SiO₂ zu reinem SiO₂ für verschiedene Lichtwellenlängen und verschiedene Oxiddicken [124]

Resonanz (2D-Resonanz) bei einer Wellenzahl von etwa 2700 1/cm auf, wohingegen die zweilagigen Graphene unsymmetrische Peaks bei etwa 2725 1/cm, bestehend aus vier einzelnen Linien unterschiedlicher Gewichtung, aufzeigen [58]. Proben von Monolagen bzw. Bilagen Graphen werden somit eindeutig zugeordnet.

Fotolithographie zur Kontaktierung

Um tunnelmikroskopische Messungen an Graphen auf isolierendem Substrat zu ermöglichen, müssen die einzelnen Graphene elektrisch kontaktiert werden.

Nach vielfältigen Vorversuchen der Strukturierung der Probenoberfläche zur elektrischen Kontaktierung durch direktes Kleben mit leitfähigen Epoxidharz, Lithographie im optischen Mikroskop, Elektronenstrahlolithographie [9, 129] und direktes Aufdampfen von Metallkontakten, hat sich die Fotolithographie als effektivste Methode erwiesen. Das direkte Aufdampfen durch eine Schablone ohne die Verwendung von Lack ist für kleine Proben weniger geeignet. Metallatome könnten auch auf die zu untersuchende Probe gelangen, da diese nicht durch Lack abgedeckt ist. Die Elektronenstrahlolithographie (in Verbindung mit fotolithographisch erzeugten Markierungen zur Bestimmung der Koordinaten der Graphene) zeigte ausgezeichnete Ergebnisse wie auch die Fotolithographie. Jedoch ist die Erfolgsquote geringer als bei der Fotolithographie. Kontakte an kleinen Graphenstreifen, hergestellt mit Elektronenstrahlolithographie, sind in Abbildung 4.6 beispielhaft gezeigt. Die Verwendung der Elektronenstrahlolithographie (in Verbindung mit fotolithographisch erzeugten Markierungen) ist für Proben wie Nanoröhrchen und kleine Graphenproben sowie auch dünne Graphenstreifen sinnvoll, da diese Proben im optischen Mikroskop der

4.1 Versuchsdurchführung

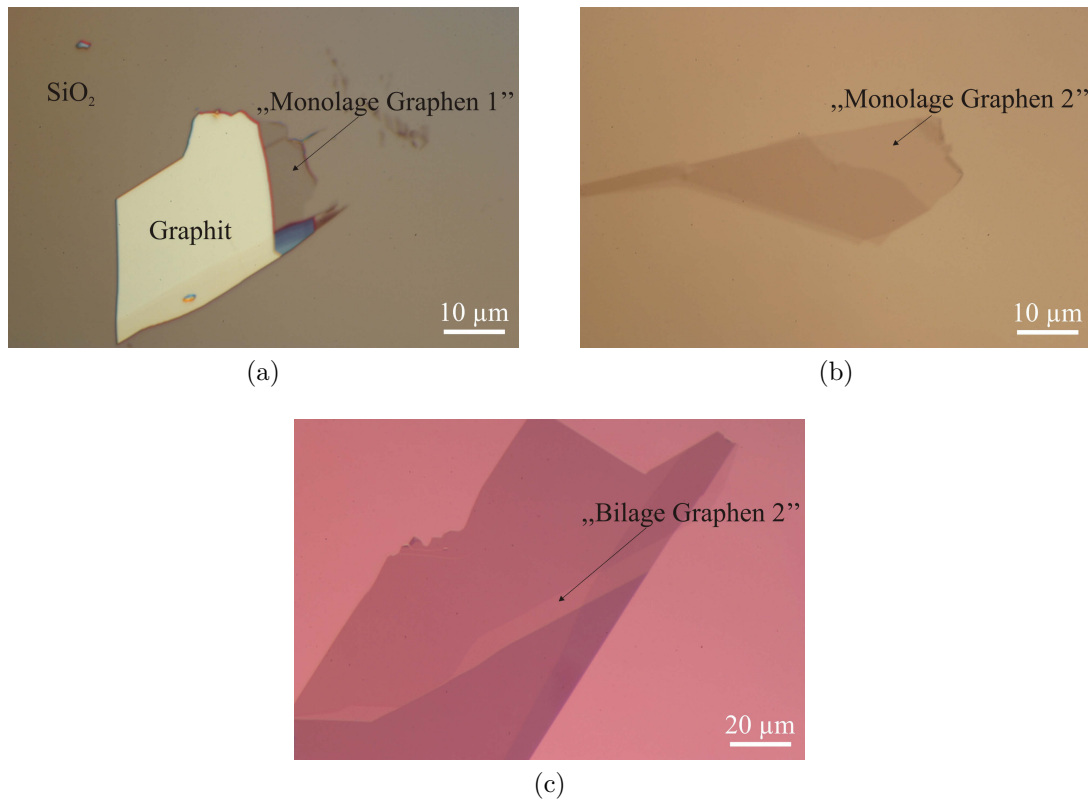


Abbildung 4.4: Optische Phasenkontrastmikroskopiebilder der verwendeten Proben
(a): „Monolage Graphen 1“ zusammenhängend mit einem Stückchen Graphit (viele Lagen Graphen), (b): „Monolage Graphen 2“ zusammenhängend mit einer Bilage Graphen und (c): „Bilage Graphen 1“ zusammenhängend mit Multilagen Graphen, auf Silizium mit 90 nm Siliziumdioxid (Bild von „Bilage Graphen 2“ nur mit Photolack oder Kontakten in Kapitel 4.1.2)

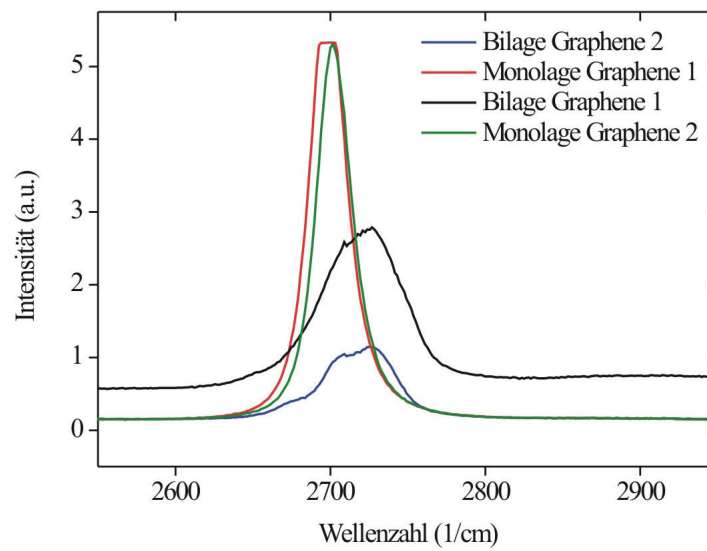


Abbildung 4.5: Ramanspektren der 4 verwendeten Graphenproben, 2D-Resonanzen der zwei Monolagen und der zwei Bilagen (AB-gestapelt), Die 2D-Maxima befinden sich bei etwa 2700 1/cm für die Monolagen und bei etwa 2725 1/cm für die Bilagen

4.1 Versuchsdurchführung

Justier- und Belichtungseinrichtung (JUB) nicht hinreichend gut abgebildet werden können. Für die hinreichend großen Graphenproben dieser Arbeit kann jedoch die weniger aufwendige Methode der Fotolithographie benutzt werden. Insbesondere zeigt die Fotolithographie in Verbindung mit einem Umkehrlackprozess hervorragende Verlässlichkeit.

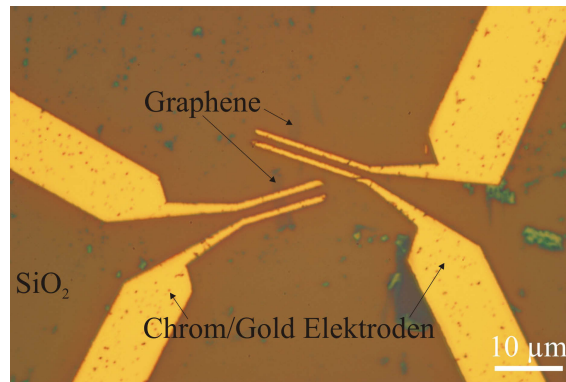


Abbildung 4.6: Optische Phasenkontrastmikroskopiebilder zweier kleiner Graphene mit jeweils zwei elektronenstrahlolithographisch hergestellten Metallelektroden

Mit Hilfe der Fotolithographie werden für die in dieser Arbeit verwendeten Proben große metallische Kontaktflächen mit zu den Graphenen führenden Leiterbahnen erzeugt. Eine geeignete Schablone mit passenden Kontaktstrukturen ist hierfür eigens entworfen und angefertigt worden [130].

Zur Belichtung wird eine Justier- und Belichtungseinrichtung (JUB) verwendet [131]. Auf die Proben wird zuerst eine etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ dicke Fotolackschicht eines Umkehrlackes [132] bei 6000 UpM durch Schleuderbeschichtung mit einem *spincoater* [133] aufgetragen. Die belackte Probe wird anschließend 1 min bei $115\text{ }^\circ\text{C}$ auf einer Heizplatte gebacken. Die Proben werden, entsprechend des in Kapitel 3.4 beschriebenen Prozesses, 0,7 s durch die Schablone belichtet, anschließend bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ gebacken, 20 s flutbelichtet und mit dem Entwickler [134] zwischen 15 und 40 s entwickelt. Optische Aufnahmen zweier strukturierter Proben mit Fotolack sind in Abbildung 4.7 zu sehen.

Metallisierung

Nach der lithographischen Erzeugung der Leiterbahnstrukturen im Fotolack wird zuerst eine Schicht von 10 nm Aluminium und anschließend eine Schicht von 40 nm Gold aufgedampft. Die Bedampfung erfolgt in einer Hochvakuum-Bedampfungsanlage [135]. Die Metalle werden thermisch verdampft. Die Aluminiumschicht dient der

4 Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Nanographen-Graphen-Systemen

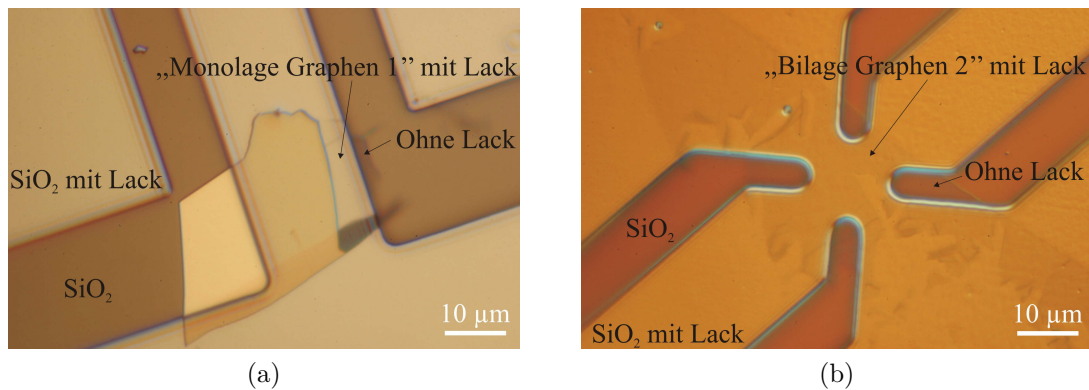


Abbildung 4.7: Optische Phasenkontrastmikroskopiebilder von Graphen auf Siliziumdioxid beschichtet mit Fotolack nach Strukturierung durch Belichtung und Öffnung der Lackstrukturen der Proben (a): „Monolage Graphen 1“ und (b): „Bilage Graphen 2“

Haftvermittlung. Aluminium verbindet sich sehr gut mit dem Siliziumdioxid [136]. Eine gute Haftung der Metallkontakte ist für die anschließende Entlackung sowie zur weiteren Verdrahtung notwendig. Die Goldschicht ist als elektrischer Leiter besonders gut geeignet, da sie inert ist und deshalb besonders lange verwendet werden kann. Optische Mikroskopieaufnahmen der kontaktierten Probe „Monolage Graphen 1“ sowie der „Bilage Graphen 2“ werden in Abbildung 4.8 vorgestellt.

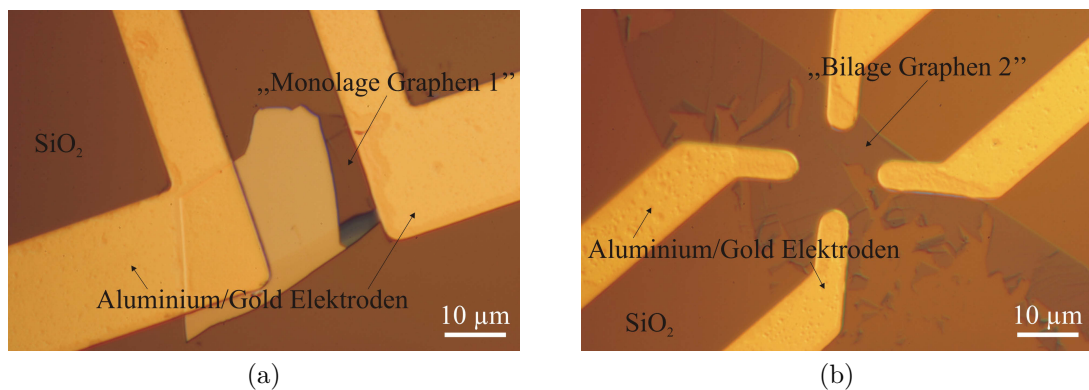


Abbildung 4.8: Optische Phasenkontrastmikroskopiebilder der Graphenproben (a): „Monolage Graphen 1“ mit 2 aufgedampften Metallelektroden und (b): „Bilage Graphen 2“ mit 4 aufgedampften Metallelektroden

Entlackung

Zur Entlackung werden die Proben 10 min aufrecht in ein Aceton-Bad gestellt und so der Lack unter der aufgedampften Metallschicht gelöst. Vor der Entnahme aus der Lösung werden die Proben 1 bis 3 s lang Ultraschall ausgesetzt. Dadurch lösen sich die zu entfernenden Teile der Metallschicht von der Probe ab, und die gewünschten Leiterbahnstrukturen bleiben zurück. Die kontaktierten Proben werden anschließend 10 min in 2-Propanol gereinigt und mit einer Stickstoffpistole getrocknet.

Kontaktierung auf dem Probenhalter und Widerstandsmessung

Zur Messung im Rastertunnelmikroskop wird jeweils eine Graphenprobe (auf Siliziumdioxidsubstrat) auf ein Glassubstrat mit 2 befestigten 400 μm dicken Golddrähten geklebt. Diese Drähte werden mit 2 verschiedenen Kontaktflächen mit zum Graphen führenden Leiterbahnen verbunden. Hierbei drücken die Drähte auf die Kontaktflächen ausschließlich unter Ausnutzung ihrer eigenen elastischen Eigenschaften. Die Golddrähte werden wie Blattfedern auf die Kontaktflächen gesetzt. Damit wird die Probe zerstörungsfrei und sauber kontaktiert und somit wiederverwendbar.

Auf Grund der zweifachen Kontaktierung des Graphens kann der elektrische Widerstand durch das Graphen und dessen elektrische Kontakte gemessen werden. So kann vor den tunnelmikroskopischen Messungen festgestellt werden, ob die Widerstände hinreichend gering sind. Der Widerstand liegt bei drei Proben im Bereich von 200 bis 300 Ohm. Diese Werte sind überaus gering für derartige serielle Anordnungen von Kontakten und hervorragend zur tunnelmikroskopischen Messung geeignet. Bei Einer der Proben konnte der Widerstand nicht gemessen werden, da offenbar nur einer der Kontakte zum Graphen angemessen vorlag. Trotzdem wird die spätere mikroskopische Messung zufriedenstellend funktionieren.

Das Glassubstrat wird nun auf den dreieckigen Probenhalter geklebt. Die Golddrähte werden mit Silberleitlack [137] an die Stahlplättchen auf dem dreieckigen Probenhalter des Messkopfes geklebt. Die Plättchen sind schlussendlich mit der Messelektronik des Rastertunnelmikroskops verbunden.

4.1.3 Probenpräparation Graphit

Wenn in dieser Arbeit zum Vergleich mit Graphen makroskopisches Graphit als Probe verwendet wird, handelt es sich dabei ausschließlich um künstlich hergestelltes pyrolytisches Graphit (HOPG) [138]. Dieses Graphit wird auf den Dreiecksprobenhalter geklebt und dann mit Silberleitlack mit den Stahlplättchen verbunden.

Der mit einem Multimeter gemessene elektrische Widerstand durch die Kontakte zwischen Graphit und Silberleitlack beträgt typischerweise 3 bis 5 Ohm. Um eine saubere Oberfläche für die tunnelmikroskopischen Messungen zu gewährleisten,

werden dünne Schichten des Graphits abgespalten. Dazu wird Klebeband erst auf das Graphit gedrückt und danach wieder abgezogen, wodurch eine innenliegende saubere Graphitbasalebene freigelegt wird.

4.1.4 Tunnelsonde

Für die tunnelmikroskopischen und –spektroskopischen Messungen werden ausschließlich elektrolytisch (elektrochemisch) hergestellte Tunnelsonden aus Platin-Iridium-Draht [139] mit 80 % Platin und 20 % Iridium verwendet. Der Draht hat einen Ausgangsdurchmesser von $250\text{ }\mu\text{m}$. Aus dem Ende dieses Drahtes wird die Spitze der Tunnelsonde elektrolytisch mit Hilfe einer Salzlösung hergestellt. Die Lösung besteht aus 95 % Wasser, 5 % Aceton und $0,18\text{ g/ml}$ Calciumchlorid. Sie befindet sich in einem elektrisch isolierendem Behälter. Der Aufbau der Apparatur für die Elektrochemie ist in Abbildung 4.9 schematisch dargestellt. Die Spitze des Platin-Iridium-Drahtes wird etwa $0,5\text{ mm}$ in die Lösung getaucht. Eine Ringelektrode befindet sich in der Lösung und der Draht zentriert etwa 2 cm darüber. Der Draht bildet die Gegenelektrode zum Ring. Zwischen Ringelektrode und Draht wird eine Wechselspannung von 35 V und 60 Hz angelegt.

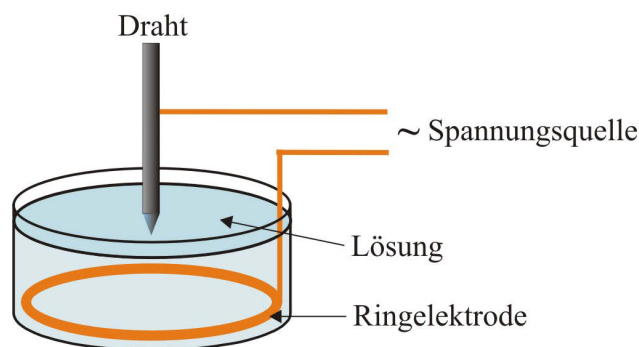


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Anordnung zur elektrolytischen Herstellung einer Tunnelsonde

Die so hergestellte feine Spitze am Ende des Drahtes (Tunnelsonde) wird anschließend mit destilliertem Wasser abgespült und mit Stickstoff trocken geblasen. Eine typische Tunnelsonde ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Zum Vergleich ist eine mechanisch durch Abkneifen mit einer Kneifzange unter Zug des Platin-Iridium-Drahtes erzeugte Tunnelspitze gezeigt. Während bei der mechanisch hergestellten Sonde mehrere und unterschiedliche Endpunkte sowie Whisker als Spitze in Frage kommen, wie in Abbildung 4.10 (b) zu erkennen, bildet die elektrochemisch erzeugte Sonde eine wohldefinierte Rundung von im gezeigten Beispiel etwa 300 nm Durchmesser an der Spitze, wie in Abbildung 4.10 (a) zu erkennen. Diese Definiiertheit

lässt besser reproduzierbare Messergebnisse erwarten und ermöglicht ebenfalls eine kontrollierbare x-y-Positionierung auf der Probe. Allerdings kann hier keine Aussage über die Qualität der Spitze im atomaren Bereich gemacht werden, da die Auflösung des verwendeten Rasterelektronenmikroskops im Nanometerbereich liegt.

4.1.5 Moleküllösung

Zur rastertunnelmikroskopischen Untersuchung an der Fest-Flüssig-Grenzfläche wird eine fast gesättigte Moleküllösung hergestellt. Das in festem Aggregatzustand vorliegende Hexa-*peri*(Dodekyl)-Hexabenzocoronene (HBC-C₁₂) wird dazu in dem unpolaren Lösungsmittel Phenylloctan gelöst.

4.1.6 Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an der Fest-Flüssig-Grenzfläche

Zur Durchführung der tunnelmikroskopischen und -spektroskopischen Messungen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche befindet sich ein Tropfen Moleküllösung auf der Graphenprobe. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 4.11 schematisch veranschaulicht. Die Tunnelsonde ist während der gesamten Messzeit ständig in die Lösung eingetaucht. Durch diese *in-situ*-Messung kann ein Temperatenausgleich stattfinden und somit der bildverzerrende Drifteffekt verringert werden. Üblicherweise werden zur Abbildung Tunnelströme und -spannungen von 0,05 nA bis 1 nA bzw. 0,1 V bis 1,5 V verwendet. Zur Verbesserung des Auflösungsvermögens und zur Induzierung der Selbstaggregation der Moleküle werden wenn nötig Spannungsschübe von 3 bis 5 V benutzt.

Zur Kalibrierung des x-y-Koordinatensystems des Mikroskops wird zu jeder Abbildung einer Moleküllage möglichst zeitnah zuvor und danach mindestens jedoch einmal Graphen abgebildet. Die Gitterkonstanten des Graphens entsprechen denen des Graphits [58, 68].

Zur Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien (I-U-Kennlinien) werden die Tunnelparameter auf 0,1 nA bzw. 1,4 V gesetzt. Sowohl bei einer Spannung von 1,4 V als auch bei 0 V sollten deshalb Kennlinien innerhalb des Messfehlers übereinstimmen. Bei allen anderen Spannungen der Kennlinie hängt der Strom jedoch von den elektronischen Eigenschaften des Systems ab. Insbesondere bei negativen Spannungen könnten sich allgemein große Unterschiede im gemessenen Strom zeigen, beispielsweise ein Faktor 2 oder mehr, falls sich die elektronischen Eigenschaften zweier Proben genügend unterscheiden [48, 100]. Die gewählten Anfangsparameter zeigen gut reproduzierbare Ergebnisse und ermöglichen außerdem einen bestmöglichen Vergleich der Messwerte mit Literaturwerten [100].

4 Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Nanographen-Graphen-Systemen

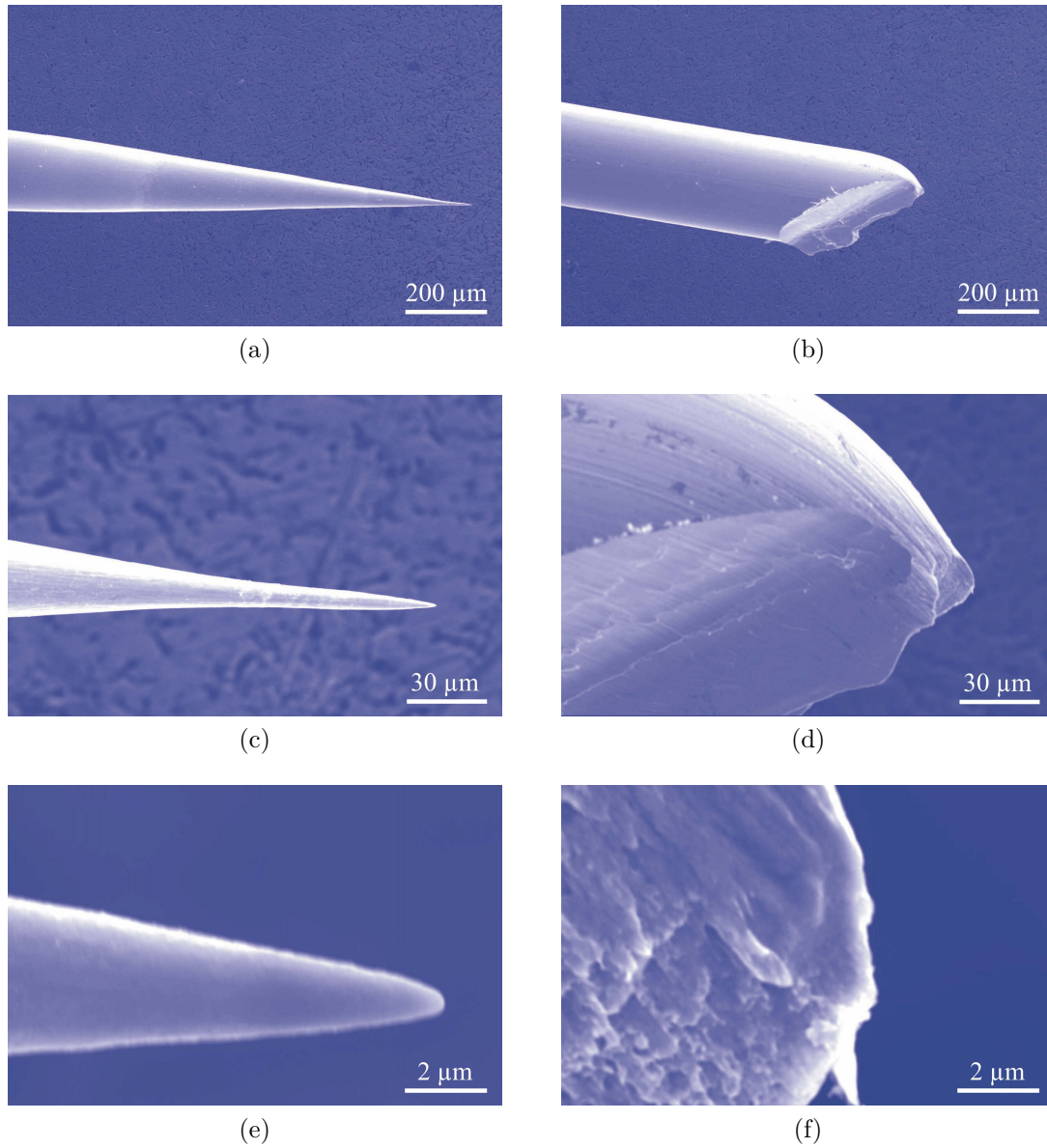


Abbildung 4.10: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen einer elektrochemisch erzeugten Tunnelsonde (linke Spalte) und einer mechanisch erzeugten Tunnelsonde (rechte Spalte) bei verschiedenen jeweils gleichen Vergrößerungen

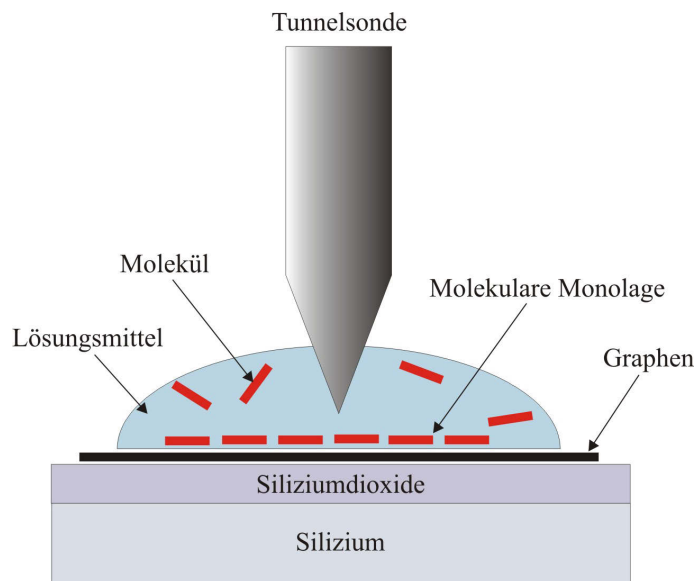


Abbildung 4.11: *in-situ*-Experiment an der Fest-Flüssig-Grenzfläche

Zur Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien wird die Bildaufnahme unterbrochen. Es werden ein geeigneter Punkt auf der Probe gewählt, das Rastern sowie die Regelung angehalten und die Kennlinie gefahren. Dabei werden 51 Strom-Spannungs-Wertepaare je Kennlinie aufgenommen. Die Wartezeit vor der Aufnahme der Kennlinie beträgt insgesamt 0,5 ms und die Verzögerungszeit zwischen der Aufnahme einzelner Messpunkte 0,5 ms. Die Akquisitionszeit je Messpunkt wird auf 10 μ s gesetzt. Zur Mittelung der Daten werden jeweils 20 bis 50 Kurven aufgezeichnet.

4.1.7 Bild- und Kennlinienauswertung

Zur Auswertung der Mikroskopiebilder dient ein spezielles Bilddatenanalyseprogramm [140]. Dort werden die Aufnahmen der periodisch strukturierten Moleküllagen Fourier-transformiert und dann mit Hilfe des bekannten Graphengitters durch Angabe der genauen Gitterparameter entzerrt. Damit werden die Abbildungen der Molekülstrukturen vom Drifteffekt befreit. Hier werden 0,2461 nm und 60° als Werte für die hexagonale Einheitszelle des Graphits verwendet. Die Fourier-Transformation des hexagonalen Graphengitters ergibt sechs ebenfalls hexagonal angeordnete Punkte, welche die Frequenzen der Periodizitäten des Graphengitters widerspiegeln. Die Rücktransformation des berichtigten Bildes gibt ein im Rahmen des Fehlers unverzerrtes Bild der Strukturen. Die tunnelspektroskopischen Daten werden mit einem Tabellenverarbeitungsprogramm gemittelt, mit berechneten Messfehlern versehen

und graphisch dargestellt [141].

4.2 Graphen auf Siliziumdioxid

4.2.1 Monolage und Bilage Graphen

Hochauflösende Rastertunnelmikroskopieaufnahmen einer Mono- und einer Bilage Graphen sind in Abbildung 4.12 (a) bzw. (b) dargestellt. In beiden Darstellungen ist die hexagonale Honigwabenstruktur des atomaren Gitters zu erkennen und durch weiße Hexagone verdeutlicht. Die gemessene atomare Gitterstruktur der Monolage stimmt mit jener der Bilage überein. Die Gitter unterscheiden sich ebenfalls nicht von dem des Graphits (0,2461 nm und 60° , siehe Kapitel 2.1).

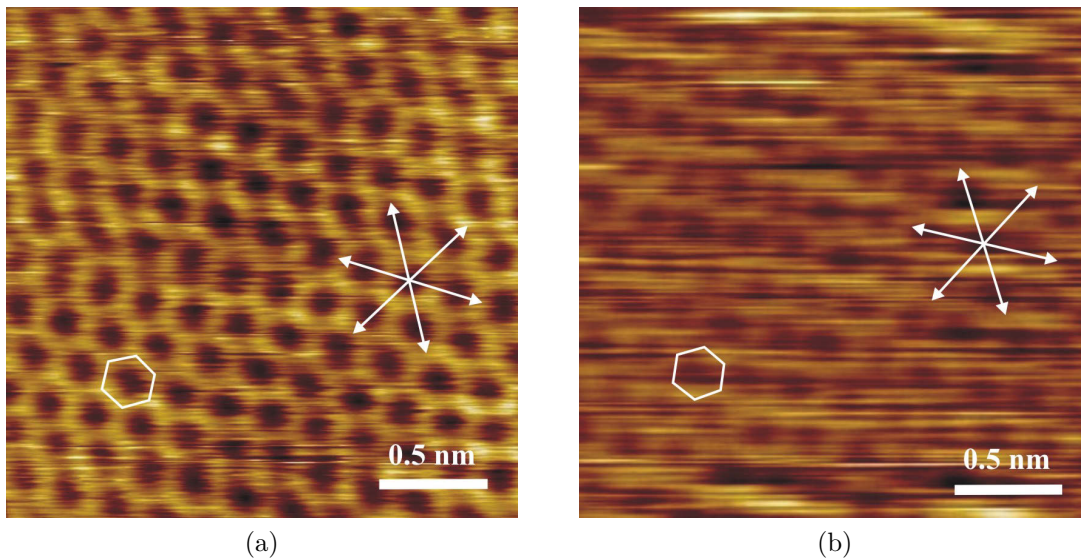


Abbildung 4.12: Hochauflösende STM-Aufnahmen von Monolage und Bilage Graphen auf Siliziumdioxid, (a): Probe „Monolage Graphen 1“ (Tunnelparameter: $I = 390$ pA, $U = 0,12$ V) und (b): Probe „Bilage Graphen 2“ (Tunnelparameter: $I = 300$ pA, $U = 0,1$ V) mit hexagonalen atomaren Gitterstrukturen, eingezeichneten schematischen Hexagonen sowie Richtungspfeilen der Zick-Zack-Graphengitterachsen

4.2.2 Gewelltes Graphen

STM-Aufnahmen von Graphen im relativ großen Maßstab von einem Mikrometer sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Diese Aufnahmen zeigen eine Monolage bzw.

4.2 Graphen auf Siliziumdioxid

Bilage, Trilage und Tetralage Graphen. Es wird deutlich, dass Graphen auf der Siliziumdioxidoberfläche nicht ausschließlich atomar flach sondern weitgehend gewellt vorliegt. Die Welligkeiten der Graphene können durch die quadratische (RMS) Rauigkeit quantisiert werden. Diese RMS-Rauigkeit entspricht dem quadratischen Mittel der Abweichungen vom Mittelwert der Höhe. Für die Monolage, die Bilage, die Tetralage und Graphit sind die Rauigkeiten in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Die Graphene mit verschiedenen Lagenanzahlen zeigen bei der gegebenen Messgenauigkeit die gleiche Rauigkeit. Die RMS-Rauigkeit beträgt 0.12 nm und geht mit einem üblichen Höhenunterschied zwischen Wellenberg und Wellentälern von 1 nm einher. Im Gegensatz dazu zeichnet sich das Graphit durch eine wesentlich glattere Oberfläche aus.

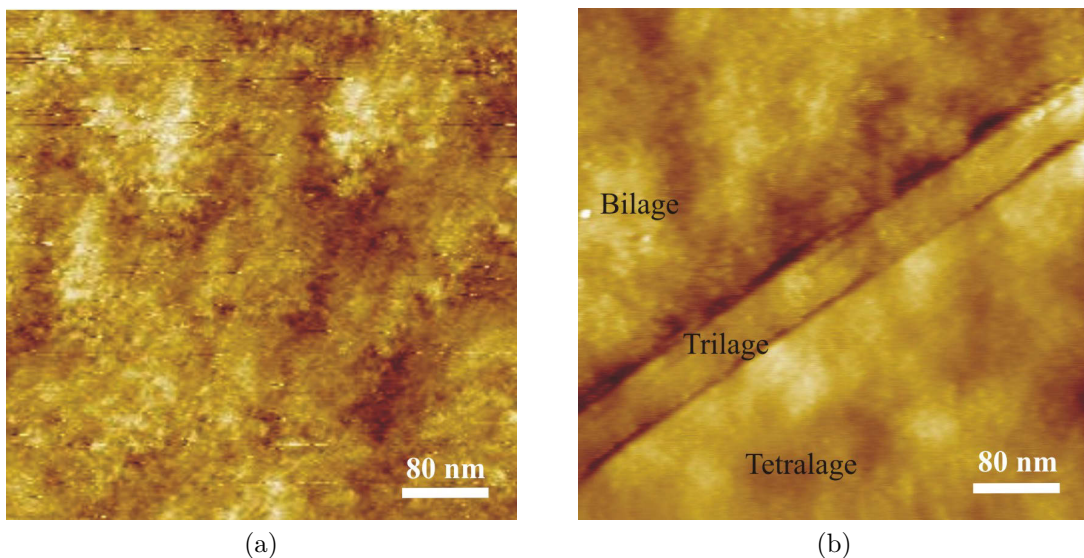


Abbildung 4.13: STM-Aufnahmen von Graphen auf Siliziumdioxid im großen Maßstab, (a): Monolage Graphen der Probe „Monolage Graphen 2“ (Tunnelparameter: $I = 50$ pA, $U = 1$ V), (b): Bilage, Trilage und Tetralage der Probe „Bilage Graphen 1“ (Tunnelparameter: $I = 290$ pA, $U = 0,11$ V)

Es stellt sich die Frage, ob die Welligkeit des Graphens hier unabhängig oder abhängig von der Rauigkeit des Substrats ist. In einer anderen Arbeit untersuchtes freistehendes (aufgehängtes) Graphen weist eine mit der Anzahl der Graphenlagen abnehmende intrinsische Welligkeit auf [142]. Die Rauigkeit einer Monolage

	RMS-Rauhigkeit (<i>nm</i>)
Monolage	(0,12 ± 0,02)
Bilage	(0,13 ± 0,03)
Tetralage	(0,12 ± 0,02)
Graphit	(0,04 ± 0,01)

Tabelle 4.1: RMS-Rauhigkeit von Monolage, Bilage und Tetralage Graphen auf Siliziumdioxid sowie von Graphit

Graphen auf rauher SiO₂-Oberfläche könnte jedoch durch die Rauhigkeit des SiO₂ bestimmt werden [143]. Graphen könnte aber auch eine andere Welligkeit als das Substrat aufweisen [28]. Jedoch sollte für eine hinreichend große Anzahl von Lagen die geringe Rauhigkeit des makroskopischen Graphits erreicht werden. Die Rauhigkeit sollte also auch auf rauhem Substrat tendenziell mit Anzahl der Graphenlagen abnehmen. In dieser Arbeit ergeben sich die gleichen Rauhigkeiten für Mono-, Bi- und Tetralage Graphen. Jedoch ruft die geringe Datenmenge hier eine verhältnismäßig geringe Messgenauigkeit hervor, die möglicherweise zur Unterscheidung nicht ausreichend ist.

Schlussfolgerungen bezüglich der Anlagerungsweise gewellten Graphens auf rauhem Substrat werden erst in Verbindung mit den Ergebnissen in den Kapiteln 4.3 und 4.4 gezogen werden können.

4.3 Nanographen auf Graphen

4.3.1 Nanographen auf Monolage und Bilage Graphen

Das zur Demonstration der Selbstaggregation an der Fest-Flüssig-Grenzfläche zu Graphen verwendete Molekül ist das auf Nanographen basierende Hexa-*peri*(Dodekyl)-Hexabenzocoronene (HBC-C₁₂). Hochauflösende rastertunnelmikroskopische Aufnahmen dieser Nanographene auf der Monolage und der Bilage Graphen sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Moleküle adsorbieren an der Fest-Flüssig-Grenzfläche und aggregieren selbstständig (Selbstaggregation) zu hochgeordneten 2-dimensionalen Flüssigkristallen. Die Einheitszellen dieser molekularen Monolagen und die jeweiligen Graphengitterachsen sind in der Abbildung angedeutet. Die Einheitszellen des HBC-C₁₂ auf Monolage und Bilage Graphen sowie auf Graphit [100] ergeben die Beträge der Gittervektoren und Winkel, die in Tabelle 4.2 zusammengefasst sind. Hier ist γ der Winkel zwischen den Gittervektoren \vec{a} und \vec{b} und α der Winkel zwischen dem kurzen Vektor \vec{a} und der nächstgelegenen Graphengitterachse. Die

4.3 Nanographen auf Graphen

Strukturen der molekularen Monolagen auf der Monolage und der Bilage Graphen sind ununterscheidbar und stimmen mit der auf Graphit überein.

	a (nm)	b (nm)	γ (°)	α (°)
Monolage	$1,7 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	80 ± 2	14 ± 1
Bilage	$1,75 \pm 0,08$	$2,62 \pm 0,04$	81 ± 3	14 ± 1
Graphit	$1,87 \pm 0,07$	$2,68 \pm 0,10$	78 ± 4	18 ± 6
Modell	1,78	2,72	81,5	14,5

Tabelle 4.2: Einheitszellen für Nanographen auf der Monolage Graphen, der Bilage Graphen und auf Graphit [100]

Makromoleküle selbstaggregieren an der Fest-flüssig-Grenzfläche im Allgemeinen, weil dadurch die freie Energie des Systems verringert wird [71]. Eine stabile selbst-aggregierte Moleküllage auf dem Substrat bildet sich für den Gleichgewichtszustand mit minimierter freier Energie des Systems. Die freie Energie ist gegeben durch die Differenz aus innerer Energie und Entropie.

Bei der Selbstaggregation auf einer Oberfläche bilden sich geordnete Strukturen aus Molekülen, die sich zuvor ungeordnet in der Lösung befanden. Ordnung verringert die Entropie. Parallel dazu können Moleküle des Lösungsmittels desorbieren. Das Phenylactan-Molekül (Lösungsmittel) ist jedoch deutlich kleiner als ein Nanographen (HBC-C₁₂). Dadurch adsorbieren weitaus weniger Nanographene als Phenylactane desorbieren. Bei der Adsorption der Nanographene frieren deshalb weniger Freiheitsgrade der Molekülbewegung ein als bei der Desorption der Phenylactane gewonnen werden. Das heißt, die Entropie der adsorbierten Moleküle nimmt während dieses Prozesses weniger ab als die der desorbierenden Lösungsmittelmoleküle zunimmt. Die Anlagerung der Nanographene an der Grenzfläche ist damit energetisch (entropisch) begünstigt.

Die Aggregation auf der Oberfläche mit höherer Molekülpackungsdichte führt zu einer stärkeren Abnahme der inneren Energie des Grenzflächensystems. Die Selbstaggregation wird demnach eine möglichst dichte Packung der Moleküle hervorrufen. Das Ergebnis, dass die gemessenen selbstaggregierten Molekülpackungen auf Monolage Graphen, Bilage Graphen und Graphit gleich sind, ist ein Hinweis darauf, dass neben der Struktur der Substrate (Kapitel 4.2.1) und der intermolekularen Wechselwirkung auch die Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat vergleichbar ist. Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass die Selbstaggregation großer Moleküle in dichter Packung begünstigt ist gegenüber kleineren Molekülen und weniger dichten

Packungen.

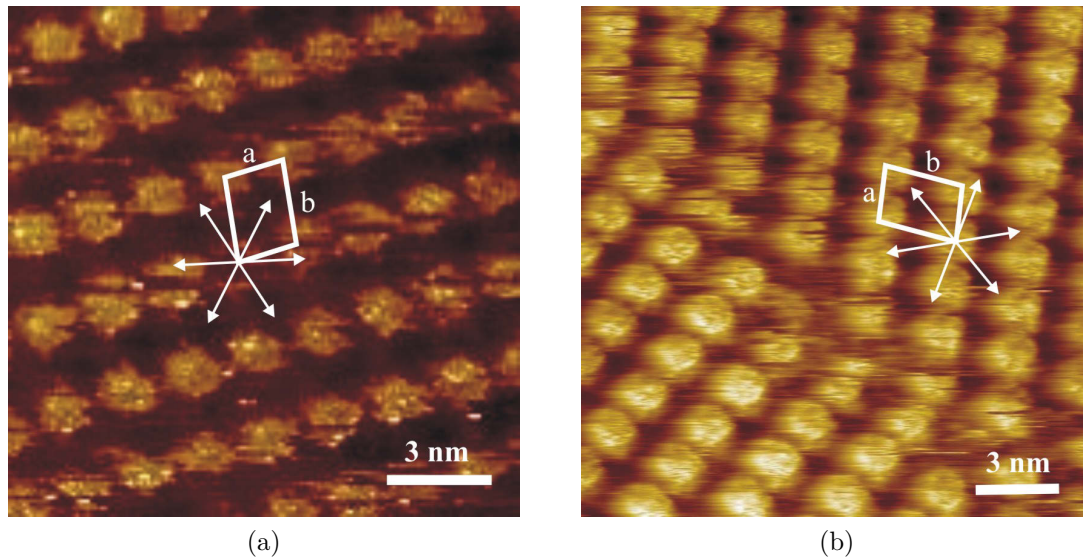


Abbildung 4.14: Hochauflösende STM-Höhenbilder hochgeordneten Nanographens (HBC-C_{12}) selbstaggregiert auf Monolage und Bilage Graphen, (a): auf der Probe „Monolage Graphen 1“ (Tunnelparameter: $I = 70 \text{ pA}$, $U = 1 \text{ V}$) und (b): auf der Probe „Bilage Graphen 2“ (Tunnelparameter: $I = 77 \text{ pA}$, $U = 0,9 \text{ V}$) mit eingezeichneten Einheitszellen und Graphengittervektoren

Das Nanographen aggregiert auf Graphen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche epitaktisch. Das heißt, dass das Molekülgitter am Substratgitter ausgerichtet ist und feste Winkel zwischen Molekülgitter und Graphengitter definiert werden. Diese epitaktische Aggregation wurde in einer anderen Forschungsarbeit zu Perylene-Tetracarboxyl-Dianhydrid (PTCDA) auf epitaktisch gewachsenem Graphen im Vakuum nicht gefunden [30]. Hier zeigt sich also ein grundsätzlicher Unterschied zu einem anderen System. Epitaktische Aggregation der Moleküle mit der festen Orientierung könnte wichtig werden für Anwendungen in der molekularen Elektronik. Der Effekt der epitaktischen Anordnung kann allgemein der stärkeren Wechselwirkung zwischen Molekül und Graphen im Verhältnis zur intermolekularen Wechselwirkung zugeschrieben werden [30, 144]. Die nicht epitaktisch adsorbierenden PTCDA-Moleküle weisen eine deutlich stärkere intermolekulare Wechselwirkung auf als HBC-C_{12} .

Ein schematisches Modell der Anordnung der Nanographene ist in Abbildung 4.15 gezeigt. Die Beträge der Gittervektoren und Winkel der Einheitszelle dieses Packungsmodells sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Anordnung der Alkylketten in diesem Modell beruht wesentlich auf Simulationen und Messungen auf Graphit

[71, 145]. Ein simuliertes Minimum der potentiellen Energie eines einzelnen Moleküls ergibt sich bei der gezeigten Anordnung der HBC-Kerne auf Graphen, die der (epitaktischen) AB-Stapelweise der Bilage Graphen entspricht [71]. Die adsorbierten Alkylseitenketten weisen ihr simuliertes Minimum in ausgestreckter *all-trans*-Konformation, adsorbiert entlang der Zick-Zack-Graphengitterachsen, auf. Die Alkylketten sollten also eine möglichst gestreckte Form bevorzugen. Dieser Sachverhalt wird in einer anderen Forschungsarbeit im atomar auflösenden STM-Experiment für 4 der 6 Alkylketten bestätigt [145]. Zur Packung der Moleküle mit der gegebenen Dichte müssen 2 der 6 Seitenketten zumindest teilweise von dem Graphen desorbiert sein. Dadurch geht ein Teil der Adsorptionsenergie der 2 Alkylketten verloren. Jedoch sorgt die möglich werdende dichtere Packung der Moleküle für eine effektive Absenkung der freien Energie.

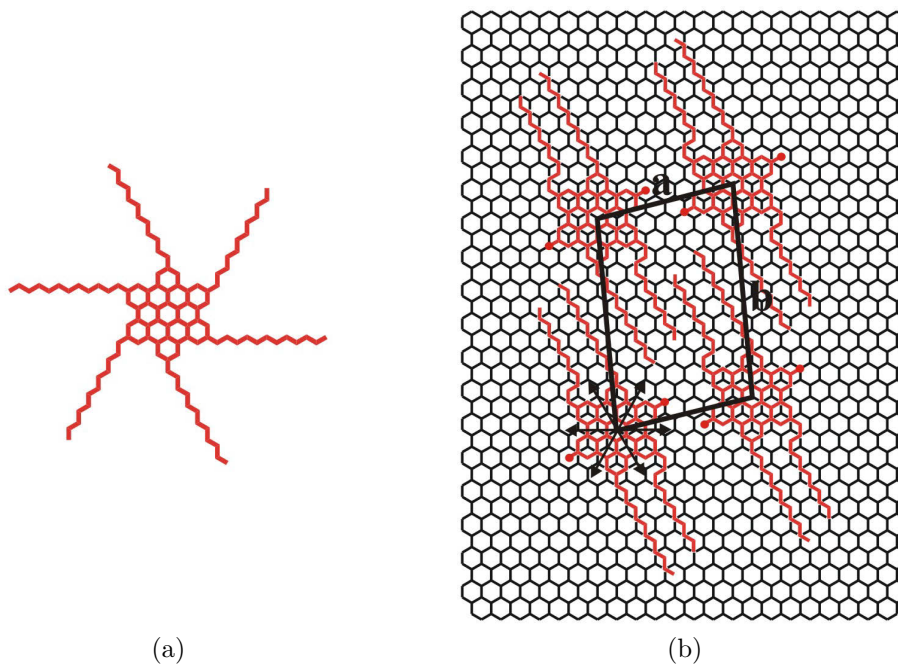


Abbildung 4.15: Schematische Darstellungen von (a): Nanographen Hexaperi(Dodekyl)-Hexabenzocoronon (HBC-C₁₂) und (b): Modell der Packung des Nanographens HBC-C₁₂ auf Graphen

4.3.2 Nanographen auf gewelltem und flachem Graphen

Wie in Kapitel 4.3.1 festgestellt, sind die Strukturen der Molekülgitter auf der Monolage und der Bilage Graphen ununterscheidbar. Zur Untersuchung der Abhän-

gigkeit der Strukturen der Moleküllagen von der Welligkeit des Graphensubstrats können deshalb sowohl Mono- als auch Bilage Graphen herangezogen werden.

Darstellungen hochgeordneter Monolagen von Nanographen auf einer gewellten Monolage Graphen und auf einer flachen Bilage Graphen sind in Bild 4.16 (a) bzw. 4.16 (b) abgebildet. Zusätzlich zu den einzelmolekülbedingten Helligkeitsschwankungen im STM-Höhenbild (a) ist eine übergeordnete Welligkeit zu erkennen. Zunächst ist ungeklärt, ob die übergeordnete Welligkeit auf einen Materialkontrast oder auf einen Höhenkontrast im STM-Bild zurückzuführen ist. Tunnelspektroskopische Messungen (Kapitel 4.4.1) weisen jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Materialkontrast nach, sondern bestätigen vorherrschenden Höhenkontrast. Die übergeordnete Welligkeit hat ihren Ursprung also in der Welligkeit des Graphens. Auf gewelltem Graphen adsorbiert das Nanographen demzufolge, indem es sich der Topographie des Graphens folgend anlagert. Der typische Höhenunterschied zwischen Wellenbergen und Wellentälern beträgt hier 1 nm.

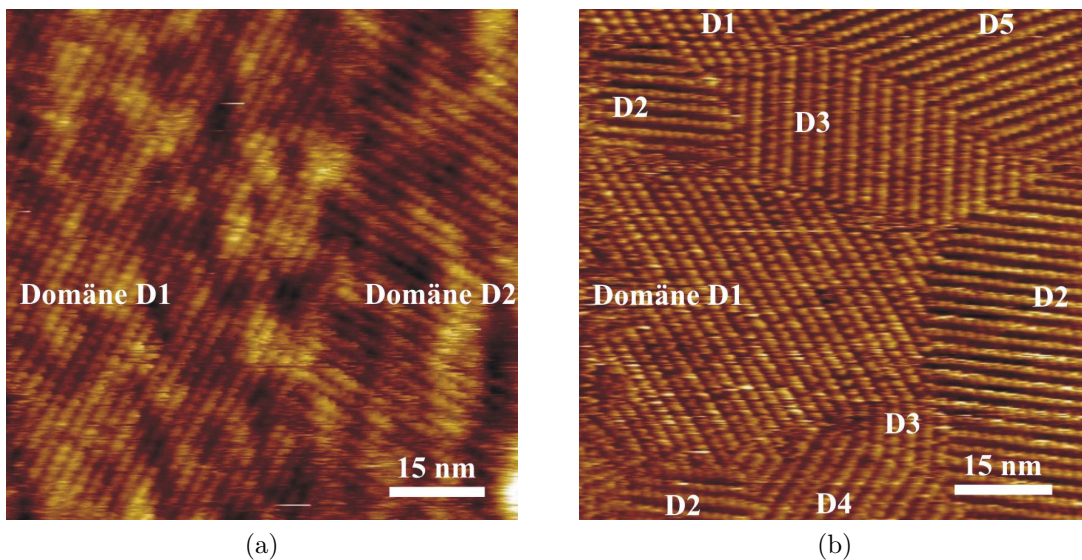


Abbildung 4.16: STM-Höhenbilder hochgeordneter Nanographene (HBC-C_{12}) selbstaggregiert auf Monolage und Bilage Graphen, (a): auf gewelltem Gebiet der Probe „Monolage Graphen 1“ (Tunnelparameter: $I = 58 \text{ pA}$, $U = 1,4 \text{ V}$) mit 2 verschiedenen Domänen und (b): auf flachem Gebiet der Probe „Bilage Graphen 2“ (Tunnelparameter: $I = 91 \text{ pA}$, $U = 0,9 \text{ V}$) mit 5 verschiedenen Domänen

Die Stabilität der abgebildeten Topographie kann durch eine Bilderserie bestätigt werden. Zwei Bilder einer Serie sind in Abbildung 4.17 gezeigt. Die übergeordnete Topographie (Welligkeit) verändert sich nicht wesentlich, sondern verschiebt sich

4.3 Nanographen auf Graphen

nur von Bild (a) zum 4 Minuten später aufgenommenen Bild (b). Neben der Verschiebung des Bildausschnitts auf Grund der thermischen Drift sind auch vereinzelt Veränderungen der Domänen zu erkennen. Die Domänenveränderung durch Umordnung von Molekülen verändert den STM-Bildkontrast der übergeordneten Welligkeit aber ebenfalls nicht signifikant.

2 verschiedene Domänen sind auf der Monolage und 5 auf der Bilage Graphen in Abbildung 4.16 gleichzeitig sichtbar. Bei 3 Graphengitterachsen und jeweils 4 verschiedenen möglichen Anordnungen unter dem Winkel α zwischen Molekülgitter und Graphengitterachsen, ergeben sich insgesamt 12 mögliche Domänen wie bei Graphit [71].

Es lässt sich festhalten, dass die Monolage Nanographen auf Graphen zeitlich und räumlich stabil vorliegt. Insbesondere erweist sich die übergeordnete Topographie der Moleküllage, hervorgerufen durch die Welligkeit des Graphens, als weitgehend stabil. Weder Defekte noch irgendein Einfluss der Welligkeit des Systems auf das Ordnungsverhalten der Moleküllage ist zu erkennen. Das Materialsystem erfüllt damit einige notwendige Voraussetzungen für die Entwicklung von Anwendungen in der organischen und molekularen Elektronik.

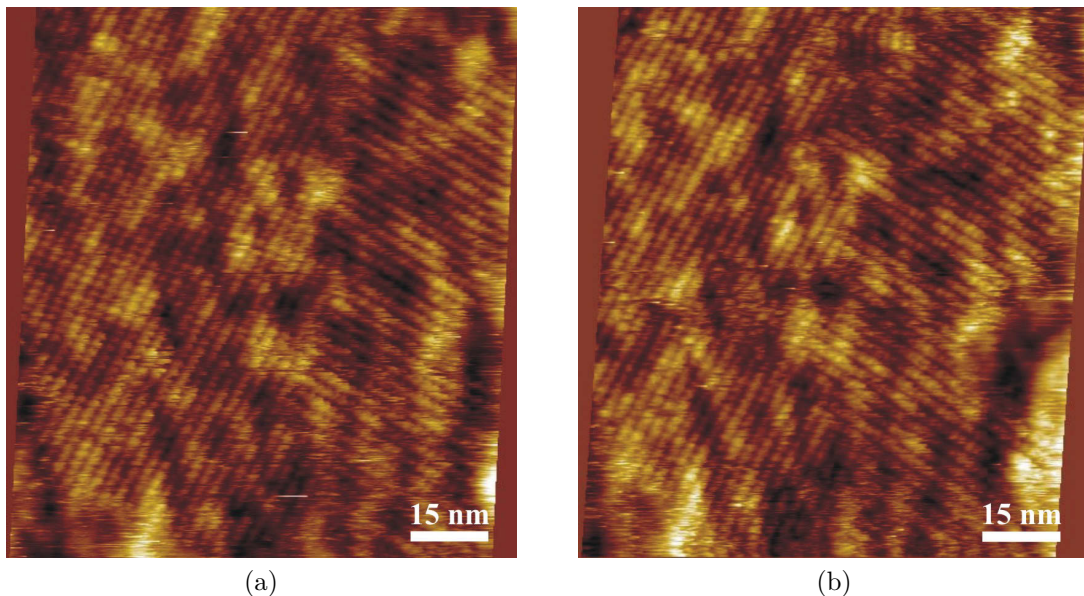


Abbildung 4.17: Bilderserie von Nanographen auf gewellter Monolage Graphen, aufgenommen an der selben Position mit 4 Minuten Zeitunterschied (Tunnelparameter: $I = 58 \text{ pA}$, $U = 1,4 \text{ V}$), Topographie weitgehend stabil aber Bildausschnitt durch thermische Drift verschoben

4.4 Tunnelspektroskopie an Nanographen

4.4.1 Nanographen auf gewelltem Graphen

Die elektronischen Eigenschaften von Nanographen auf gewelltem Graphen werden mit Hilfe der Tunnelspektroskopie (STS) untersucht. Dazu werden I-U-Kennlinienscharen an ausgewählten Positionen auf gewelltem Graphen der Probe „Monolage Graphen 1“ gemessen. Jeweils eine I-U-Kennlinienschar wird hierfür an Positionen von Wellenberg (helle Bereiche des STM-Bildes) und eine an Wellentälern (dunkle Bereiche) aufgezeichnet. Damit werden diese Bereiche in ihren elektronischen Eigenschaften vergleichbar und es können Rückschlüsse auf den Einfluß der Welligkeit des Graphens und des Substrats gezogen werden. Um einen Vergleich der Kurven zu ermöglichen, wird jeweils mit der selben Tunnelsonde und gleichen Parametern gemessen.

Die Kurvenscharen einer Messung bei den Anfangstunnelparametern $I = 58 \text{ pA}$ und $U = 1,4 \text{ V}$ (1. Messreihe) an Wellenberg und Wellentälern sind in Abbildung 4.18 bzw. 4.19 dargestellt. Die Kurvenscharen einer Messung bei den Anfangstunnelparametern $I = 100 \text{ pA}$ und $U = 1,4 \text{ V}$ (2. Messreihe) an Wellenberg und -tälern sind in Abbildung 4.20 bzw. 4.21 gezeigt. Durch die Anfangsparameter wird der Abstand zwischen Probe und Tunnelsonde eingestellt. Unterschiedliche Abstände während der Messung führen zu unterschiedlichen Absolutwerten und Symmetrien der I-U-Kennlinien. Bei gleichen Anfangsparametern gemessene Kennlinien sind jedoch direkt vergleichbar.

Aus den Kurvenscharen gemittelte Kennlinien sind in Abbildung 4.22 gegenübergestellt. Auf den Wellenberg und in den Wellentälern bei jeweils gleichen Parametern gemessene Spektren sind ununterscheidbar. Der Vergleich der Kennlinien gemessen bei zwei verschiedenen Abständen, schließt ein rein zufälliges Übereinstimmen der Kennlinien bei einem bestimmten Abstand aus. In Abbildung 4.23 sind die 2 Kurven der 2. Messung mit dem Anfangsstrom von 100 pA mit dem Faktor $0,58$ normiert dargestellt. Die Normierung sorgt für eine Vergleichbarkeit von Daten, gemessen bei unterschiedlichen Anfangsparametern [100]. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die normierten Kennlinien unter Berücksichtigung der Fehlerintervalle übereinstimmen.

Aus der Ununterscheidbarkeit der jeweiligen Kennlinien auf Wellenberg und in Wellentälern folgt, dass die elektronische Struktur des Nanographen-Graphen-Systems keinen nachweisbaren Unterschied aufweist. Das Nanographen-Graphen-System zeichnet sich also trotz der Welligkeit durch homogene (lateral ortsunabhängige) elektronische Eigenschaften aus.

Die erste mögliche Erklärung der Homogenität der elektronischen Eigenschaften des Nanographen-Graphen-Systems ist, dass das Siliziumdioxidsubstrat homogen

mit Graphen wechselwirkt. Eine zweite mögliche Erklärung ist die weitgehende elektronische Entkopplung des Graphens und damit des Nanographen-Graphen-Systems vom Siliziumdioxidsubstrat auf Grund nur schwacher Wechselwirkungen bei physikalischer Adsorption mittels van-der-Waals-Kraft. In einer anderen Arbeit konnte eine schwache Kopplung zwischen Graphen und beispielsweise Graphit bereits mit anderen Messmethoden bestätigt werden [146].

Die Annahme, dass Graphen direkt auf dem Siliziumdioxid adsorbiert und wechselwirkt, ist vereinfachend. Wird ein Siliziumdioxidsubstrat unter atmosphärischen Bedingungen untersucht, können insbesondere Wassermoleküle aus der Luft adsorbieren. Nach hinreichender Zeit bindet eine hydrophile Siliziumdioxidoberfläche so H- und OH-Gruppen [147]. Farbveränderungen des Substrats nach ein bis zwei Tagen sind hier mit bloßem Auge zu erkennen. Weiter ist anzunehmen, dass sich eine Schicht Wassermoleküle dauerhaft an die hydrophilen H- und OH-Gruppen anlagert, wie diese auch auf Glimmer und zwischen Graphen und einem Glimmersubstrat nachgewiesen werden kann [148, 149]. Es kann daher möglich sein, dass sich zwischen Graphen und SiO_2 ebenfalls eine Schicht Wasser befindet. Da die Probe jedoch auch anderen Flüssigkeiten bei Präparation und während der Messung ausgesetzt ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese die Wasserschicht ergänzen oder ersetzen. Jedoch wird sich mindestens eine der verwendeten Flüssigkeiten Aceton, 2-Propanol, Wasser oder Phenyloctan auf dem Substrat und zwischen Graphen und Substrat befinden. Es ist daher sinnvoll, allgemein von einer Flüssigkeitsschicht zu sprechen und nicht einfach von Wasser.

Die Aussagen zur schwachen elektronischen Kopplung können für den Fall der Flüssigkeitsschicht zwischen Graphen und SiO_2 weiterhin gelten. Eine Dotierung des Graphens durch Ladungstransfer aus dem isolierenden Substrat oder den Flüssigkeitsmolekülen sollte ebenfalls ausgeschlossen werden können, da dort keine freien Ladungsträger vorhanden sind. Und falls molekulare Dipole Verschiebungen der Energieniveaus des Nanographens relativ zum Fermi-niveau verursachen würden [36], wären diese Verschiebungen jedoch homogen. Eine messbare Verschiebung der Energieniveaus würde sich bei einem Vergleich der Kennlinien, gemessen an Graphen auf SiO_2 und auf Graphit, zeigen. Diese wird später in Kapitel 4.4.2 aber nicht nachgewiesen werden können.

Es lässt sich also festhalten, dass die erste mögliche Erklärung homogener elektronischer Eigenschaften des Nanographen-Graphen-Systems die weitgehende Entkopplung vom Substrat ist. Die zweite mögliche Erklärung ist, dass das Graphen der Topographie (Welligkeit) der Siliziumdioxidoberfläche so weit folgt, dass der Abstand zwischen Graphen und SiO_2 bzw. der Flüssigkeitsschicht konstant ist und somit eine homogene Wechselwirkung vorliegt. Dies würde Aussagen anderer Arbeiten, dass Graphen der Topographie einer rauen Substratoberfläche folgen kann, bestätigen [143].

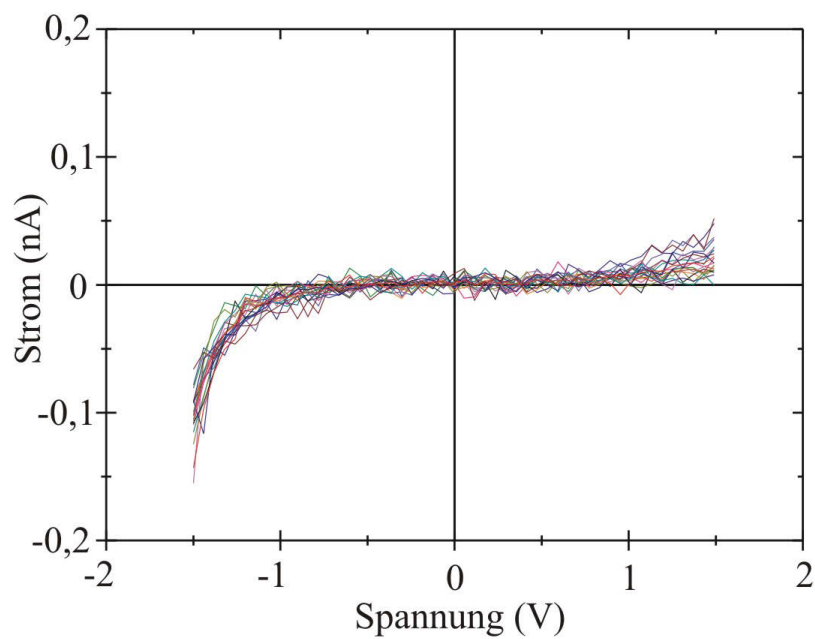


Abbildung 4.18: I-U-Kennlinienschar (1. Messreihe) an Nanographen auf Wellenbergen des gewellten Graphens der Probe „Monolage Graphen 1“ (Anfangstunnelparameter: $I = 58 \text{ pA}$, $U = 1,4 \text{ V}$)

4.4 Tunnelspektroskopie an Nanographen

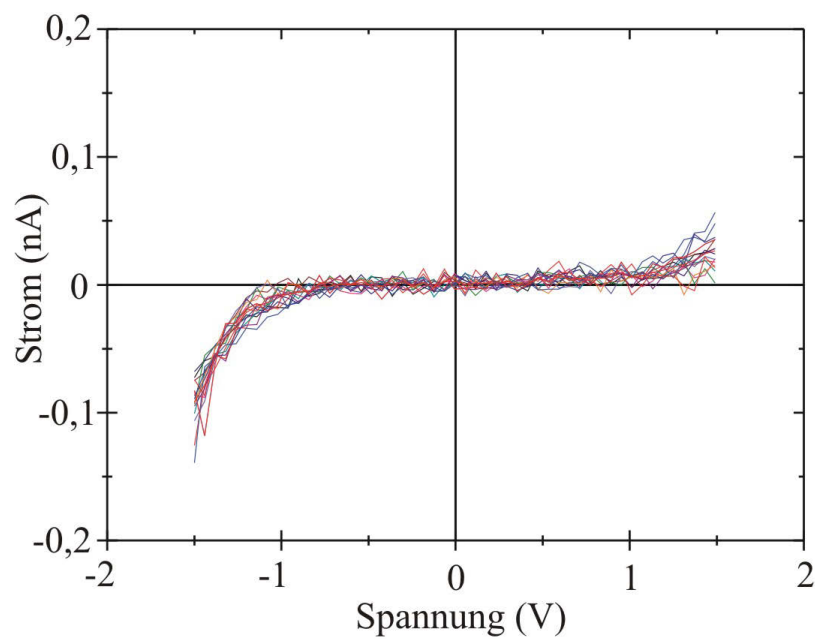


Abbildung 4.19: I-U-Kennlinienschar (1. Messreihe) an Nanographen in Wellentä- lern des gewellten Graphens der Probe „Monolage Graphen 1“ (An- fangstunnelparameter: $I = 58 \text{ pA}$, $U = 1,4 \text{ V}$)

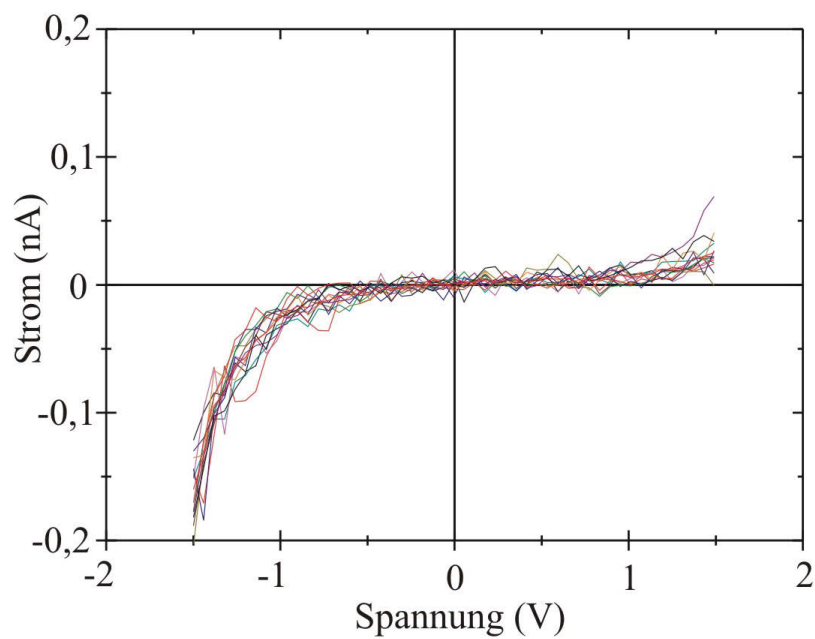


Abbildung 4.20: I-U-Kennlinienschar (2. Messreihe) an Nanographen auf Wellenbergen des gewellten Graphens der Probe „Monolage Graphen 1“ (Anfangstunnelparameter: $I = 100 \text{ pA}$, $U = 1,4 \text{ V}$)

4.4 Tunnelspektroskopie an Nanographen

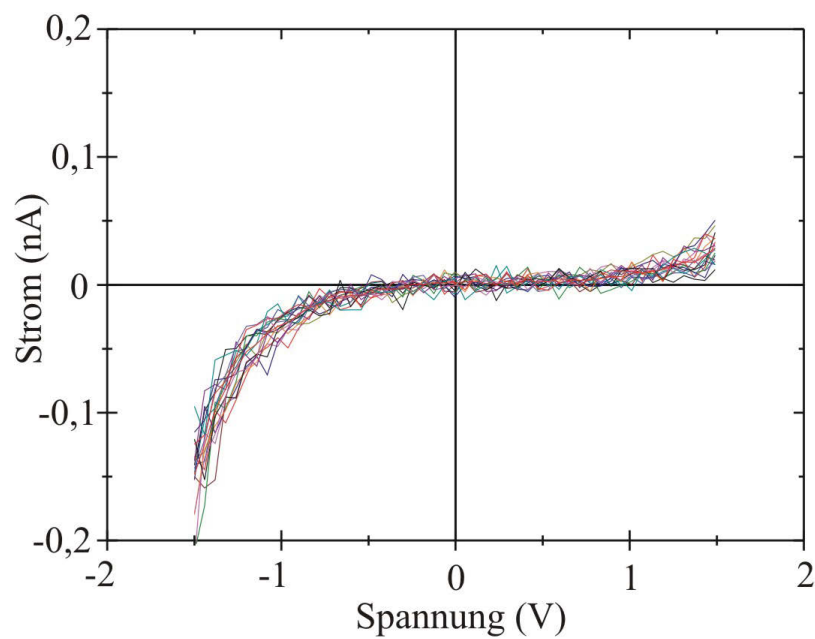


Abbildung 4.21: I-U-Kennlinienschar (2. Messreihe) an Nanographen in Wellentä- lern des gewellten Graphens der Probe „Monolage Graphen 1“ (An- fangstunnelparameter: $I = 100 \text{ pA}$, $U = 1,4 \text{ V}$)

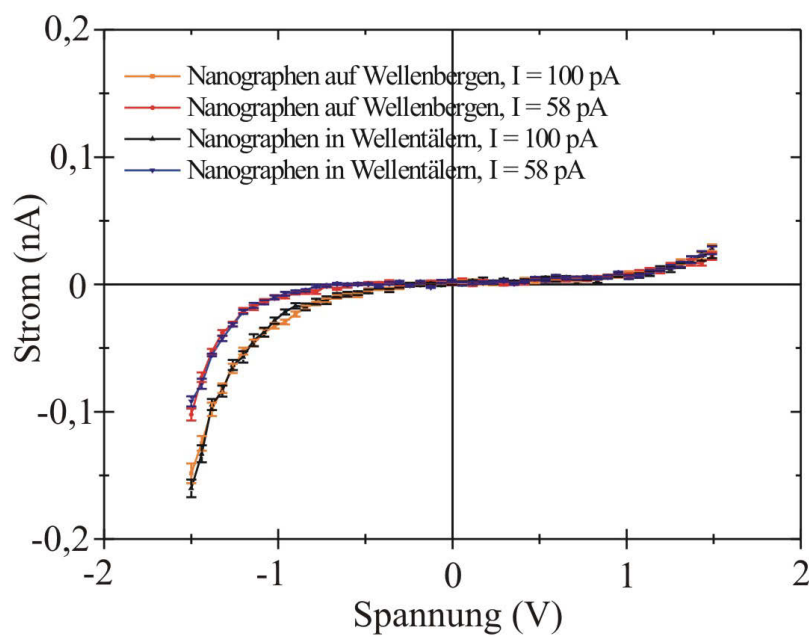


Abbildung 4.22: Gemittelte I-U-Kennlinien gemessen an Nanographen auf Wellenbergen und in Wellentälern des gewellten Graphens der Probe „Monolage Graphen 1“ mit Fehlerbalken (Anfangstunnelparameter: 1. Messreihe: $I = 58 \text{ pA}$, $U = 1,4 \text{ V}$, 2. Messreihe: $I = 100 \text{ pA}$, $U = 1,4 \text{ V}$)

4.4 Tunnelspektroskopie an Nanographen

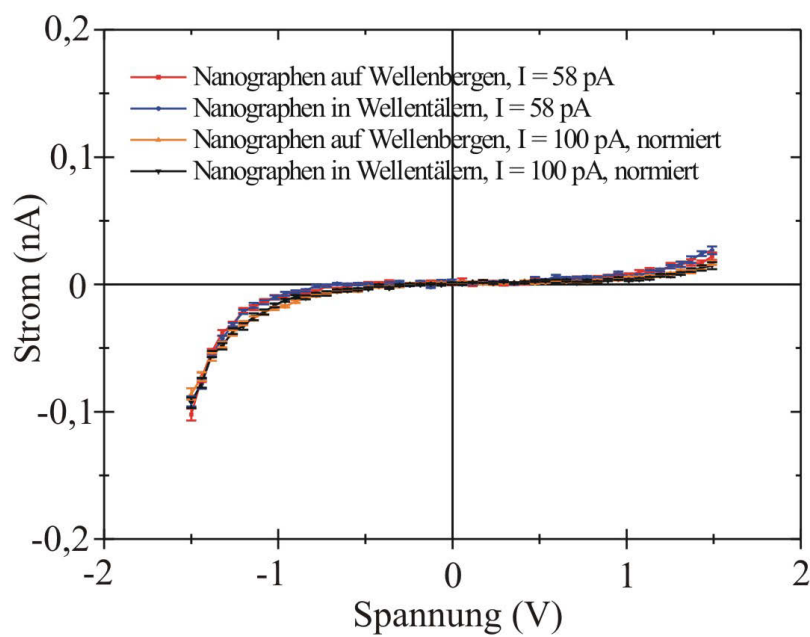


Abbildung 4.23: Für die 2. Messung mit dem Faktor 0,58 normierte gemittelte I-U-Kennlinien gemessen an Nanographen auf Wellenbergen und in Wellentälern des gewellten Graphens der Probe „Monolage Graphen 1“ mit Fehlerbalken (Anfangstunnelparameter: 1. Messreihe: $I = 58 \text{ pA}$, $U = 1,4 \text{ V}$, 2. Messreihe: $I = 100 \text{ pA}$, $U = 1,4 \text{ V}$)

4.4.2 Nanographen auf Graphen und auf Graphit

Zum Vergleich der elektronischen Eigenschaften eines Nanographen-Graphen-Systems und eines Nanographen-Graphit-Systems wird zusätzlich zu den an Graphen gemessenen Daten eine I-U-Kennlinienschar an Nanographen auf Graphit mit der selben Tunnelsonde und gleichen Parametern gemessen.

Die Kurvenschar an Nanographen auf Graphen ist in Abbildung 4.24 gezeigt und beinhaltet zusätzlich zu den in Abbildung 4.20 bzw. 4.21 gezeigten Daten weitere Messungen. Die Daten der Messung an Nanographen auf Graphit ist in Abbildung 4.25 dargestellt. Die gemittelten Kennlinien für Graphen und Graphit sind in Abbildung 4.26 gegenübergestellt. Der Blick auf die Fehlerbalken zeigt geringe Unterschiede der Kennlinien im Bereich zwischen -0,7 V und -1,5 V. Die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien unterscheiden sich nur geringfügig (leicht außerhalb der Fehlerbereiche liegend) von einander, sodass nicht statistisch sicher gesagt werden kann, ob ein Unterschied oder Gleichheit vorliegt. Die Kennlinien werden deshalb als ähnlich bezeichnet.

Aus den Kennlinien kann nach Gleichung 3.14 aus Kapitel 3.1.6 auf die Eigenschaften der Graphen- und Graphitproben geschlossen werden. Einige Parameter aus der Gleichung können beim Vergleich als konstant angenommen werden, da bei der Messung der Kennlinien jeweils die selbe Tunnelsonde und die gleiche Moleküllage unter Verwendung gleicher Messparameter benutzt wird. Dementsprechend lassen ähnliche I-U-Kennlinien auf ähnliche Zustandsdichten $n_P(E)$ in Graphen und Graphit schließen. Graphen ist auf der Siliziumdioxidoberfläche adsorbiert, wohingegen sich die oberste Monolage des Graphits als Graphen adsorbiert auf Graphit betrachten lässt. Offenbar haben diese unterschiedlichen Substrate auf Grund nur schwacher Wechselwirkung wenig Einfluß auf die Zustandsdichte des Graphens und des Nanographen-Graphen-Systems. Das Argument der schwachen Wechselwirkung gilt ebenfalls, wenn das Graphen auf einer Flüssigkeitsschicht adsorbiert ist, wie schon in Kapitel 4.4.1 diskutiert.

Zusammenfassend lässt sich folgendes festhalten. Dass sich die Nanographen-Graphen-Systeme, wie gezeigt, auf isolierendem und leitendem halbmimetallischem Substrat (Flüssigkeitsschicht auf SiO_2 bzw. Graphit) elektronisch ähnlich verhalten, spricht für eine weitgehende Entkopplung. Die Wechselwirkung des Graphens mit den Substraten ist zu schwach, um deutlich unterschiedlichen Einfluss auf das Nanographen-Graphen-System auszuüben. Dies deckt sich auch mit Schlussfolgerungen zur Tunnelspektroskopie an gewelltem Graphen in Kapitel 4.4.1.

Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Monolagen von auf Nanographen basierenden Molekülen auf Graphen ähneln sich auf den hier untersuchten Substraten. Auf Grund weitgehend ähnlicher Wechselwirkungen vieler anderer Moleküle bei Adsorption im Allgemeinen lässt sich annehmen, dass sich Eigenschaften

4.4 Tunnelspektroskopie an Nanographen

und Funktionalitäten dieser anderen Moleküle auf den Substraten potentiell ebenfalls nur wenig unterscheiden sollten.

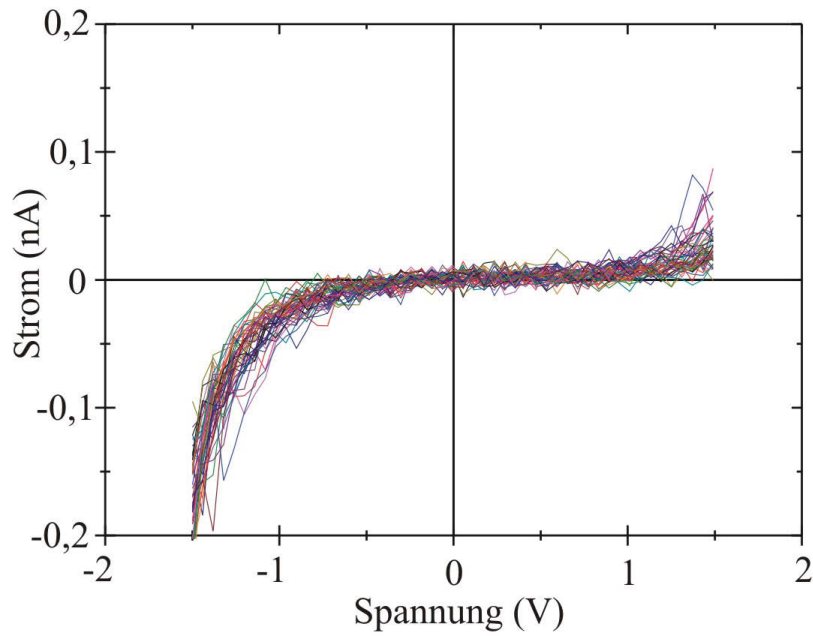


Abbildung 4.24: I-U-Kennlinienschar an Nanographen auf Graphen auf SiO_2 (Anfangstunnelparameter: $I = 100 \text{ pA}$, $U = 1,4 \text{ V}$)

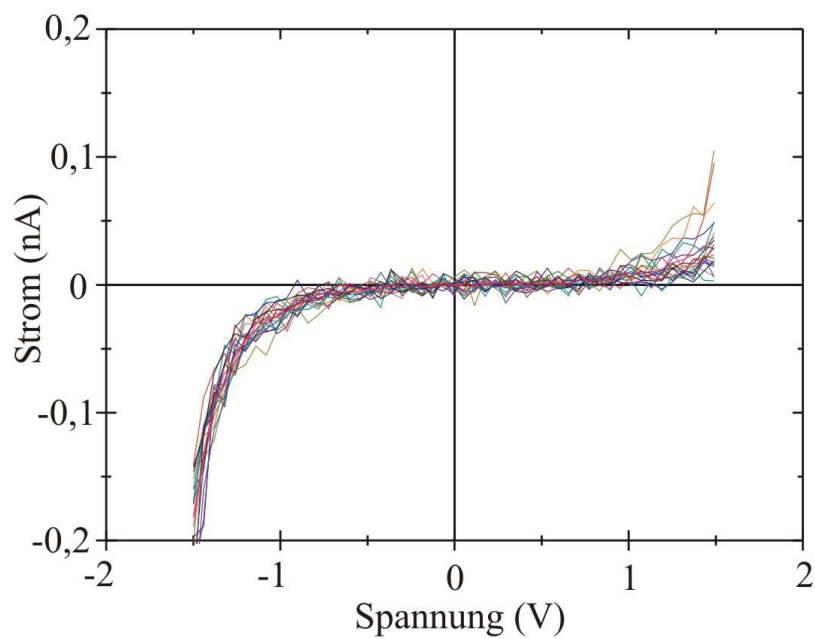


Abbildung 4.25: I-U-Kennlinienschar an Nanographen auf Graphit mit selber Tunnelsonde und gleichen Parametern wie auf Graphen (Anfangstunnelparameter: $I = 100 \text{ pA}$, $U = 1,4 \text{ V}$)

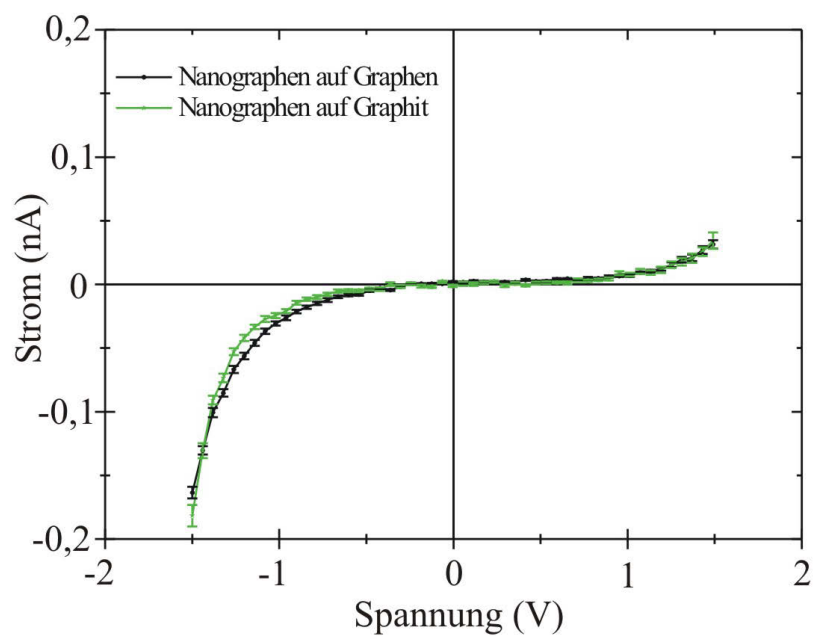


Abbildung 4.26: Gemittelte I-U-Kennlinien an Nanographen auf Graphen auf SiO_2 sowie auf Graphit mit Fehlerbalken (Anfangstunnelparameter: $I = 100 \text{ pA}$, $U = 1,4 \text{ V}$)

5 Schnitt- und Faltverhalten von Graphen

5.1 Versuchsdurchführung

5.1.1 Herstellung der Proben

Die Graphenproben für diesen Teil der Arbeit werden ähnlich zur Beschreibung in Kapitel 4 präpariert. Die Graphene werden jedoch aus hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG) hergestellt [138]. Wie in Kapitel 4 ausgeführt, werden dünne Schichten Graphit mit Klebeband abgespalten und mehrfach wieder gespalten. Anschließend wird das Klebeband mit den dünnen Graphitflocken auf eine Siliziumdioxidoberfläche gedrückt und wieder abgezogen. Die Dicke der Schicht thermisch oxidierten Siliziums der Substrate dieses Teils der Arbeit beträgt 300 nm. Die Substrate werden vor der Graphenpräparation erst in Aceton und anschließend in 2-Propanol gereinigt und mit einer Stickstoffpistole trocken geblasen. Die Graphenproben werden im optischen Mikroskop, wie in Kapitel 4 ausgeführt, vorausgewählt. Anschließend werden geeignete Proben mit amplitudenmodulierender Rasterkraftmikroskopie (AMSFM) im Konstantamplitudenmodus abgebildet und zum Schneiden oder Falten ausgewählt.

5.1.2 Graphen im Amplitudenmodulations-Rasterkraftmikroskop

Die Untersuchungen in Kapitel 5.2 zielen ab auf ein Verständnis des ausgeprägten Höhenkontrasts bei der Abbildung von Graphen auf Siliziumdioxid im amplitudenmodulierenden Modus des SFM (AMSFM). Dieses Verständnis ermöglicht auch eine Interpretation der Unterschiede in SFM-Aufnahmen vor und nach der Manipulation (Kapitel 5.3 sowie 5.4).

Zur Abbildung der Proben wird ein kommerzielles Rasterkraftmikroskop verwendet [150], dessen Aufbau im Wesentlichen dem bereits in Kapitel 3.2.1 vorgestellten entspricht. Für die Abbildung von Graphen auf SiO_2 im amplitudenmodulierenden Modus findet ein frischer Sensor aus Silizium Verwendung. Dieser Sensor besteht aus einer Sonde mit üblicherweise 10 nm Spitzendurchmesser sowie aus einem Federbalken (*cantilever*) mit einer Federkonstante von 42 N/m und einer Resonanzfrequenz

5 Schnitt- und Faltverhalten von Graphen

von 325 kHz [151]. Der Sollwert der Schwingungsamplitude (*setpoint*) wird bei den Messungen relativ groß gewählt.

Die Abbildung des Graphens auf Siliziumdioxid mit diesem verhältnismäßig harten Sensor wird mit Bezug auf den resultierenden Höhenkontrast weiter in Kapitel 5.2 diskutiert.

5.1.3 Manipulation von Graphen im Rasterkraftmikroskop

Um die Manipulation des Graphens untersuchen zu können, wird die Graphenprobe sowohl vor als auch nach der Manipulation im Amplitudenmodulationsmodus bei konstanter Amplitude abgebildet. Im Gegensatz zur ausschließlichen Abbildung des Graphens (Kapitel 5.1.2 und 5.2) wird hier vorteilhafterweise sowohl für die Abbildung als auch für die Manipulation ein Sensor aus Silizium mit einem weichen Federbalken mit rund 68 kHz Resonanzfrequenz und einer Federkonstante von 2 N/m verwendet [152].

Die Manipulation findet im Kontakt- und Konstantkraftmodus des SFM statt. Die benutzte Software bietet die Möglichkeit kurze Programme (Makros) zur automatischen Ausführung der Manipulation zu programmieren. In einem solchen Programm können die Manipulationsparameter festgelegt und variiert werden. Zuerst wird der Rastervorgang ausgesetzt und die Sonde an den Anfangspunkt der Manipulation gefahren, dann wird die eingestellte Normalkraft gesetzt und anschließend die Sonde zum Endpunkt bewegt. Die zur Manipulation nötige Normalkraft wird hierbei nicht quantitativ bestimmt. In unmittelbaren Vorversuchen wird die Normalkraft schrittweise erhöht, bis die laterale Manipulation des Graphens gelingt. Ein Manipulationspfad ist üblicherweise einige Mikrometer lang. Die Bewegungsrichtung verläuft parallel zum Federbalken zur Seite mit der Spitze hin. Es wird mit einer Bewegungsgeschwindigkeit von 1 $\mu\text{m/s}$ manipuliert. Unmittelbar nach der Manipulation wird die Probe unter Verwendung der möglichst gleichen Parameter wie bei der vorhergehenden SFM-Aufnahme erneut abgebildet.

Die Ergebnisse des Schneidens und des Faltens von Graphen werden in den Kapiteln 5.3 bzw. 5.4 erörtert.

5.2 Höhenkontrast von Graphen auf Siliziumdioxid

In diesem Kapitel wird eine Besonderheit von Graphen im amplitudenmodulierenden Modus des Rasterkraftmikroskops (AMSFM) diskutiert, die in einer deutlichen Abhängigkeit der gemessenen Graphendicke auf SiO_2 von den Messparametern zu finden ist. Aufnahmen der Probe „Monolage Graphen 5“ im AMSFM, abgebildet mit verschiedenen Anregungsamplituden des Federbalkens (*cantilever*), sind in Abbildung 5.1 gezeigt. Der Bildkontrast von Graphen auf SiO_2 ist hier stark von

5.2 Höhenkontrast von Graphen auf Siliziumdioxid

der Anregungsamplitude des Federbalkens abhängig. Außer der Anregungsamplitude bleiben während der Messungen alle anderen Parameter konstant. Eine Erhöhung der Anregungsamplitude bei unverändertem Sollwert der Amplitude (*setpoint*) sorgt für eine stärkere Wechselwirkung, also eine Erhöhung der Kraft zwischen Sonde und Probe (Normalkraft).

In den Bildern (a), (b) und (c) von Abbildung 5.1 betragen die gemittelten Höhenunterschiede zwischen Graphen und dem SiO₂-Substrat 6 nm, 1,5 nm bzw. 0,4 nm. Diese Abhängigkeit des Höhenunterschieds von der Anregungsamplitude (Normalkraft) ist in Abbildung 5.2 graphisch dargestellt. Es sind deutlich Plateaus bei 2 verschiedenen Höhenunterschieden (Graphendicken) zu erkennen.

In Abbildung 5.1 (d) sind zwei Kontrastplateaus gleichzeitig zu beobachten, die den Übergang von Bild (a) nach Bild (b), also von einer Graphendicke von 6 nm nach 1,5 nm, zeigen. Außerdem ist dies in Abbildung 5.2 an Hand des ersten der zwei fast senkrechten Anstiege bei etwa 80 bzw. 170 mV in der Höhenverteilung zu erkennen. Das Springen findet an der Graphenkante aber auch auf bloßem SiO₂ statt. Deshalb muss dieser Kontrastübergang der Wechselwirkung der Sonde mit dem SiO₂ und nicht dem Graphen zugeschrieben werden.

Die Erklärung für diesen ersten Sprung und den dazugehörigen Höhenunterschied liegt im Übergang zwischen zwei untergeordneten Abbildungsmodi des AMSFM begründet [153, 154]. Die zwei untergeordneten Abbildungsmodi, zwischen denen hier gesprungen wird, werden als anziehender bzw. abstoßender Modus bezeichnet. Bei der gedämpften Schwingung des Sensors hängt die Stärke der Dissipation zwischen Sonde und Probe im Allgemeinen von der Art und Stärke der Wechselwirkung ab. Bei geringer Kraft (großer Abstand zwischen Sonde und Probe) wirken auf die Sonde nur die langreichweitigen anziehenden Kräfte. Bei Erhöhung der Kraft (Verringerung des Abstandes) über die maximale anziehende Kraft (Minimum der Lennard-Jones-Verteilung) hinaus, wird zur Seite der anziehenden Kräfte gesprungen. Das Rasterkraftmikroskop im Amplitudenmodulationsmodus kann nicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften unterscheiden, da es nur die Dissipation misst. Im Übergangsbereich kann deshalb ein instabiles Bild wie in Abbildung 5.1 (d) aufgenommen werden. Durch den abrupten Wechsel von der Seite anziehender auf die Seite abstoßender Kräfte ändert sich die Dissipation merklich und sprunghaft, wodurch ein Höhenkontrastunterschied hervorgerufen wird.

Der durch den Sprung hervorgerufene Höhenunterschied beträgt für die gezeigte Probe 4,5 nm. Bei vorherrschender van-der-Waals-Wechselwirkung als anziehende Wechselwirkung können üblicherweise Sprünge von 1 nm beobachtet werden [153]. Dies ist möglicherweise ein Hinweis darauf, bei der gegebenen Erklärung noch einen anderen Sachverhalt zu berücksichtigen. Wie schon in Kapitel 4 ausgeführt, erfolgt die Messung mit Siliziumdioxid auf einem hydrophilen Substrat. Die Kapilarkraft, welche an hydrophilen Oberflächen in feuchter Atmosphäre allgemein nicht zu ver-

5 Schnitt- und Faltverhalten von Graphen

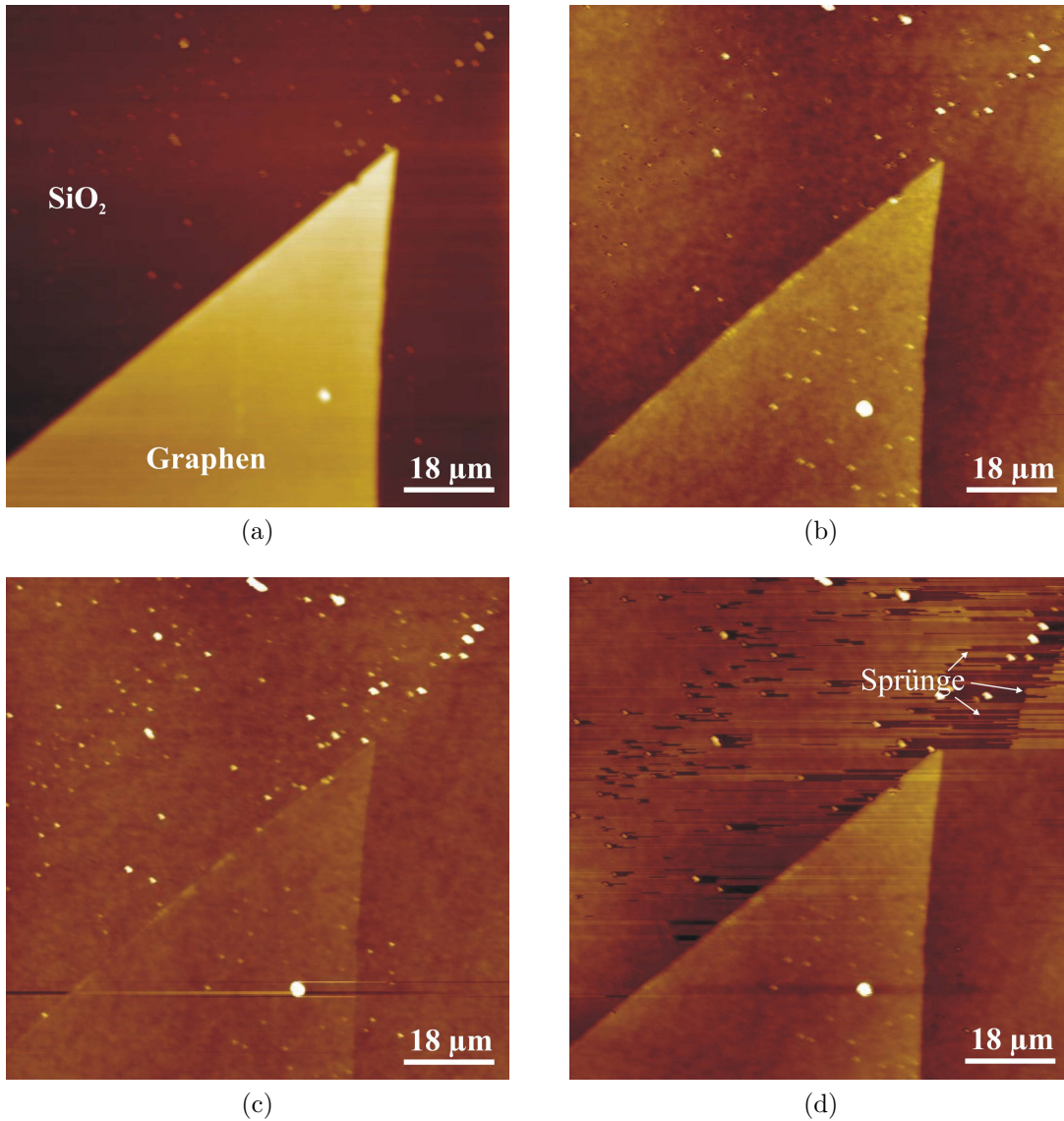
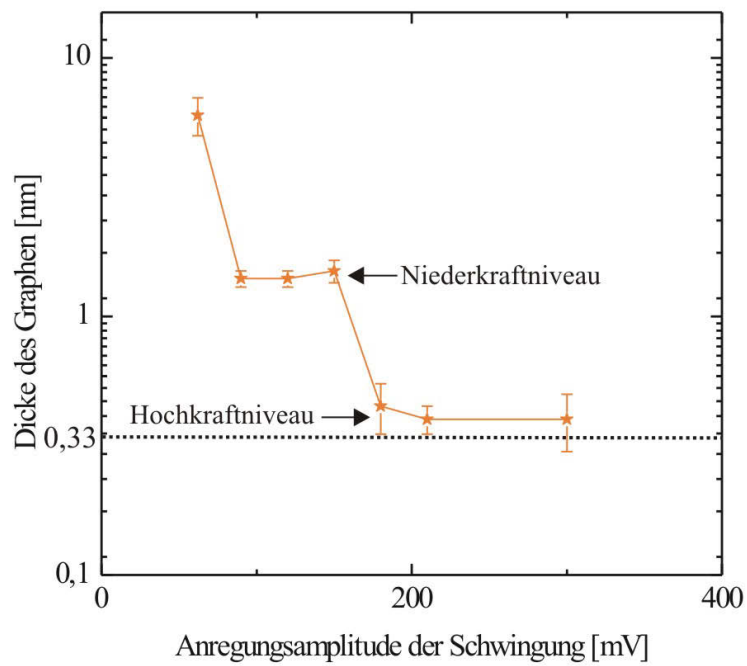


Abbildung 5.1: AMSFM-Aufnahme der Probe „Monolage Graphen 5“ bei (a): geringer Normalkraft (Anregungsamplitude 70 mV, gemessene Graphendicke 6 nm), (b): mittlerer Normalkraft (Anregungsamplitude 120 mV, gemessene Graphendicke 1,5 nm), (c): hoher Normalkraft (Anregungsamplitude 300 mV, gemessene Graphendicke 0,4 nm) und (d): einer kritischen Normalkraft (Anregungsamplitude 80 mV, Kontrastübergang von Bild (a) nach Bild (b))

5.2 Höhenkontrast von Graphen auf Siliziumdioxid



(a)

Abbildung 5.2: Höhenkontrastverteilung der im AMSFM gemessenen Dicke des Graphens auf SiO_2 , 2 Höhenplateaus bei 1,5 nm (Niederkraftniveau) und 0,4 nm (Hochkraftniveau) und 2 Höhengsprünge bei 80 mV bzw. 170 mV

5 Schnitt- und Faltverhalten von Graphen

meiden ist und Reichweiten von vielen Nanometern besitzen kann, sollte hier eine wesentliche Rolle spielen [114, 155, 156]. Die Kapillarkraft wird verursacht durch eine Wasserbrücke zwischen Sonde und Probe und ist eine relativ starke anziehende Kraft. Die Dissipation durch die Kapillarkraft könnte den relativ großen Kontrast-sprung auf Siliziumdioxid erklären.

Der zweite sprunghafte Übergang im Kontrast findet von Bild 5.1 (b) nach Bild 5.1 (c), also von 1,5 nm nach 0,4 nm Graphenhöhe über SiO_2 statt. Da das SiO_2 schon einen eigenen Übergang bei geringer Kraft (Anregungsamplitude von 80 mV) zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass für den zweiten Sprung bei höherer Kraft das Graphen verantwortlich ist.

In Vorversuchen zu dieser Arbeit konnten auf Graphit Instabilitäten im Bildkontrast für Kräfte im Bereich um die Anregungsamplitude von 170 mV beobachtet werden. Diese Instabilitäten ähneln denen schon für Siliziumdioxid beschrieben und lassen sich für Graphit ebenfalls durch Sprünge im Übergangsbereich zwischen den zwei untergeordneten Abbildungsmodi erklären.

Die Deutung der Daten bezüglich des zweiten sprunghaften Kontrastübergangs von Graphen auf SiO_2 beruht auf zwei Ansätzen. Der Erste bezieht sich auf den Sprung vom anziehenden in den abstoßenden Abbildungsmodus, ähnlich wie schon für den Fall des Siliziumdioxidsubstrats und des Graphits beschrieben. Der Zweite beruht auf der Existenz einer Flüssigkeitsschicht zwischen Graphen und SiO_2 -Substrat, wie schon in Kapitel 4.4.1 erleutert, und in einer anderen Arbeit auch bereits zwischen Graphen und Glimmersubstrat nachgewiesen [149]. Zudem ist bekannt, dass eine molekulare Monolage auf einer Oberfläche im AMSFM am Auftreffpunkt der SFM-Spitze schon bei geringer Normalkraft verdrängt und verschoben werden kann [55]. Diese seitliche Verdrängung einer Flüssigkeitsschicht mit Hilfe der SFM-Spitze sollte auch zwischen Graphen und SiO_2 möglich sein und wird später in Kapitel 5.3 auch im Kontaktmodus des SFM bestätigt. Wie schon in Kapitel 4.4.1 diskutiert, kann das Siliziumdioxidsubstrat mit gebundenen hydrophilen H- und OH-Gruppen bedeckt sein [147], auf die sich dann eine Schicht Wasser anlagern kann. Auf Grund der Behandlung der Probe bei Präparation mit Aceton und 2-Propanol könnten sich auch diese zwischen Graphen und Substrat befinden. Deshalb sollte hier von einer Flüssigkeitsschicht und nicht einfach von Wasser ausgegangen werden (siehe auch Kapitel 4.4.1).

Das erste Plateau der Graphendicke (Niederkraftniveau), gemessen bei geringerer Kraft, bedeutet das Abbilden des Graphens auf der intakten Flüssigkeitsschicht. Das zweite Plateau (Hochkraftniveau), gemessen bei höherer Kraft, bedeutet ein Abbilden des Graphens auf dem SiO_2 -Substrat ohne Flüssigkeitsschicht, weil die Flüssigkeitsschicht lokal durch die Sonde verdrängt wurde. Die Messung bei verdrängter im Gegensatz zur intakten Flüssigkeitsschicht führt zu einer Veränderung des Höhenkontrasts. Der Höhenkontrastunterschied sollte hierbei tendenziell der Di-

cke der Flüssigkeitsschicht entsprechen. Dementsprechend sollte sich die Dicke des Graphens auf SiO_2 dem theoretischen Wert von 0,33 nm annähern. Tatsächlich ist die gemessene Graphendicke des zweiten Plateaus ($0,40 \pm 0,07$) nm.

Aus der Summe der Betrachtungen lässt sich folgendes schlussfolgern. Da nur ein Kontrastsprung beobachtet wird, für den die Wechselwirkung mit dem Graphen verantwortlich ist, müssen die beiden beschriebenen Erklärungsansätze wenn schon dann gleichzeitig auftreten. Die Normalkraft könnte unmittelbar nach dem Wechsel in den abstoßenden Modus durchaus instantan groß genug zur Verdrängung der Flüssigkeitsschicht sein. Die Erklärung für den zweiten Kontrastsprung besteht demnach aus einer Kombination aus dem Sprung zwischen den untergeordneten Abbildungsmodi und dem Verdrängen der Flüssigkeitsschicht.

Bei Wahl der passenden Parameter sollte eine Bestimmung der Dicke von Graphen auf Siliziumdioxid sowie die Unterscheidung von Mono-, Bi- und Multilagen Graphen möglich sein. Jedoch lässt sich daraus nicht sofort schließen, dass dies allgemein für alle Graphenproben gilt. Unterschiedliche Präparationsbedingungen verursachen verschiedene Messergebnisse und erschweren somit eine geeignete Kalibrierung des Mikroskops. Weitergehende systematische Untersuchungen könnten jedoch für ein tiefgreifenderes Verständnis der Korrelationen und hinreichende statistische Sicherheit sorgen.

Weiter lässt sich festhalten, dass sowohl auf SiO_2 als auch zwischen SiO_2 und Graphen bei den hier verwendeten Umgebungs- und Präparationsbedingungen eine Flüssigkeitsschicht existieren sollte. Diese Flüssigkeitsschicht in Verbindung mit dem sprunghaften Wechsel der untergeordneten Abbildungsmodi kann die typische starke Abhängigkeit des Höhenkontrasts von der Normalkraft bei der Abbildung von Graphen im AMSFM erklären.

5.3 Schnittverhalten von Graphen

Die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen in Abbildung 5.3 (a) und (b) zeigen die Probe „Monolage Graphen 5“ vor bzw. nach einem Schnittvorgang. Der Manipulationspfad, also der Weg welcher der Sonde beim Manipulationsvorgang vorgegeben wird, ist in Bild 5.3 (b) eingezeichnet. Interessanterweise wurde das Graphen dabei nicht am Kontaktpunkt von Graphen und Sonde geschnitten, sondern in einiger Entfernung entlang zweier Linien links und rechts des Manipulationspfades. Es wurde ein $1 \mu\text{m}$ breiter Spalt im Graphen erzeugt und ein dazugehöriger Graphenstreifen herausgeschnitten. Am Ende des Manipulationspfades ist der Graphenstreifen zusammengeschoben und gefaltet.

Das gleiche Verhalten von Graphen kann in Abbildung 5.4 für die Probe „Graphen 6“ beobachtet werden. Am gekennzeichneten Manipulationspfad „Pfad 1“ in

5 Schnitt- und Faltverhalten von Graphen

Bild 5.4 (b) ist das Graphen links und rechts des Manipulationspfades geschnitten und ein Streifen sowie ein Spalt von 50 nm bis 80 nm Breite entstanden.

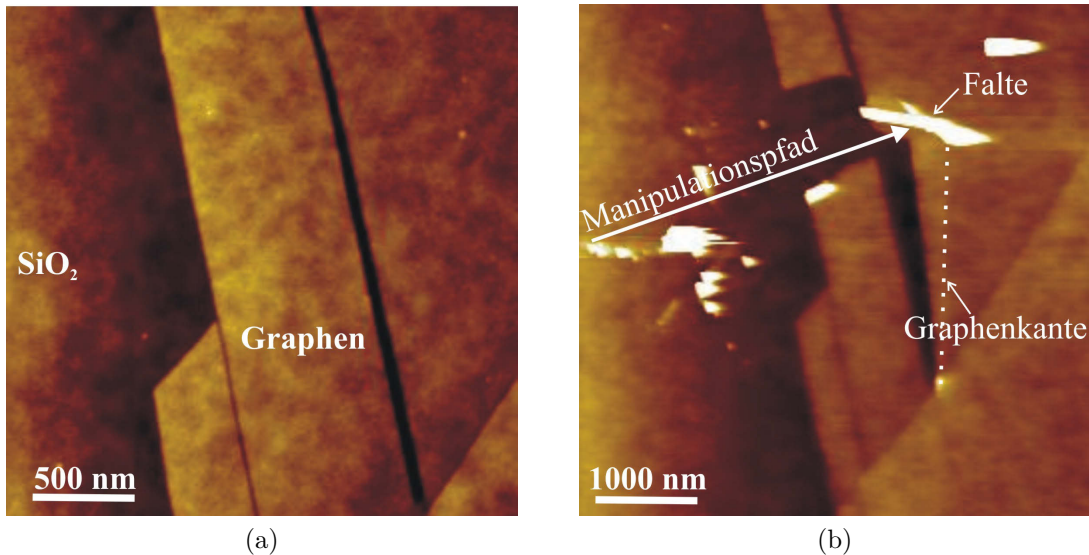


Abbildung 5.3: AMSFM-Aufnahme der Probe „Monolage Graphen 5“ (a): vor der Manipulation, (b): nach der Manipulation mit Graphenstreifen herausgeschnitten und zusammenschoben sowie weiterer Graphenteil gefaltet (Graphenkante eingezeichnet)

Der Effekt des Schneidens von Graphen entlang zweier Schnittlinien in nur einem Manipulationsschritt kann an Hand eines Modells erklärt werden, welches in Abbildung 5.5 schematisch veranschaulicht ist. Wenn die Sonde auf das Graphen trifft, wird die Graphenkante verschoben und gebogen. Die Frage ist, warum die interatomaren Bindungen des Graphens nicht am Auftreffpunkt der Sonde brechen.

In hinreichender Entfernung links und rechts vom Pfad der Manipulation bleibt das Graphen unbewegt auf dem Substrat liegen. Dies bestätigt der Vergleich der Mikroskopiebilder vor und nach Manipulation, der dort keine Positionsveränderungen des Graphens zeigt. Die Kante des mobilen Teils des Graphens hingegen wird verschoben und gebogen. Die Graphenkante verhält sich anschaulicherweise wie die Kante eines gebogenen Balkens, der an beiden Seiten (an den immobilen Teilen des Graphens) fest eingespannt ist [157]. Der Balken wird an derjenigen Stelle zuerst brechen, an der die kritische Zugspannung zuerst erreicht wird. Bindungen brechen bei Zugspannung, nicht aber bei Schubspannung, auch wenn letztere größer sein sollte. Bei Zugspannung werden die Atome auseinander gezogen, und so die interatomaren Bindungen aufgebrochen, jedoch bei Schubspannung zusammengedrückt. Die größte Spannung wird an den Stellen erzeugt, an denen die Biegung der Gra-

5.3 Schnittverhalten von Graphen

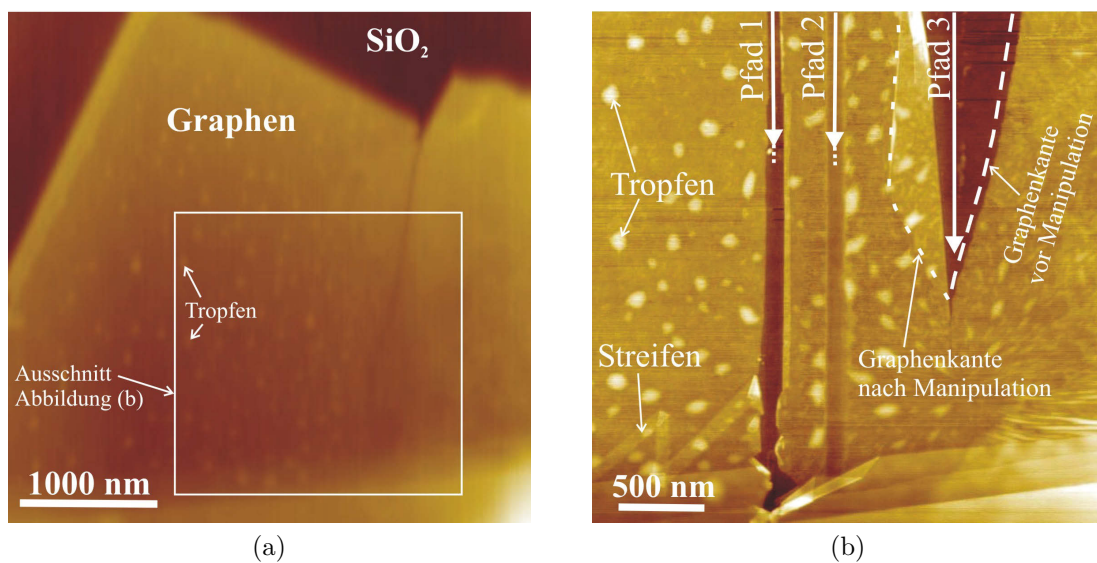


Abbildung 5.4: AMSFM-Aufnahme der Probe „Graphen 6“ (a): vor der Manipulation, (b): nach der Manipulation mit Graphenstreifen herausgeschnitten (Manipulationspfad „Pfad 1“), Graphenteil geglättet und abgesenkt (Manipulationspfad „Pfad 2“) und ein Graphenteil gefaltet (Manipulationspfad „Pfad 3“)

5 Schnitt- und Faltverhalten von Graphen

phenkante am größten ist. Die Biegung ergibt sich nach dem Modell eines einseitig eingespannten Balkens [157] aus

$$\frac{1}{r} = -\frac{12F_0}{\varepsilon D^3 B}(L - x). \quad (5.1)$$

Daraus ergibt sich die Zugspannung an der Balkenkante (Graphenkante) zu

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{z} \frac{1}{r}. \quad (5.2)$$

Hier sind r der Krümmungsradius, F_0 die Kraft senkrecht zur Ausgangsrichtung des Balkens, ε das Elastizitätsmodul, D die Dicke des Balkens, B die Breite des Balkens, L die Länge des Balkens sowie x die Entfernung von Einspannpunkt. Die Höhenkoordinate z ist der Abstand von der Mittellinie des Balkens, also maximal die halbe Höhe $D/2$.

Die beiden Graphenseiten links und rechts des Manipulationspfades können im einfachsten Fall als unabhängig voneinander einseitig eingespannte Balken betrachtet werden. Nach dem beschriebenen Balkenmodell wird die größte Zugspannung an den Übergängen von den mobilen zu den immobilten Bereichen des Graphens erzeugt. Dies sind die zwei Stellen bei jeweils $x = 0$, an denen das Graphen eingespannt ist. Dort sind die Biegungen nach Gleichung 5.1 am größten. Deshalb brechen die Bindungen im Graphen dort zuerst und deshalb wird es bei der Manipulation parallel an zwei Schnittlinien durchtrennt.

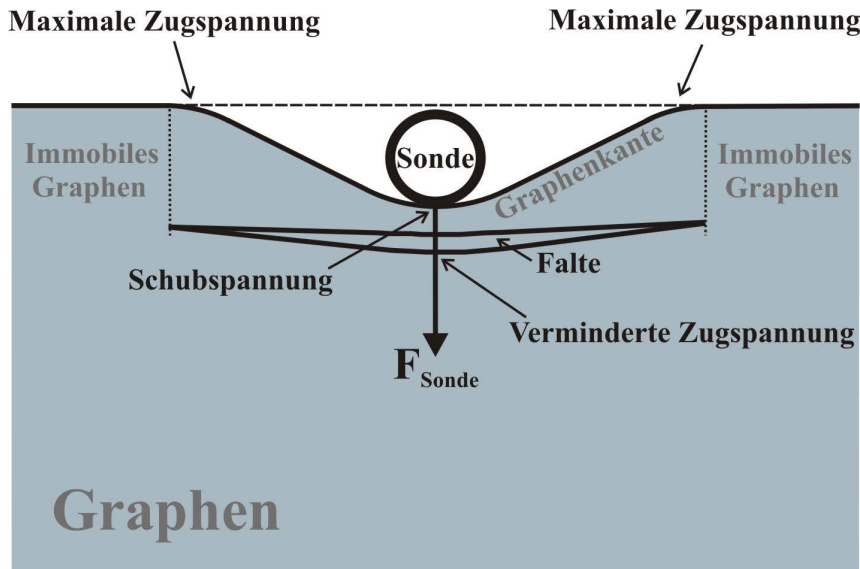


Abbildung 5.5: Schematische Veranschaulichung des Schneideprozesses für Graphen (quasi-2-dimensionales Objekt)

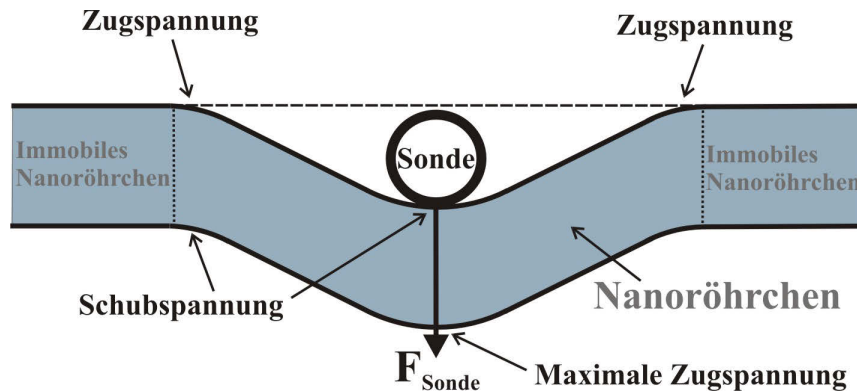


Abbildung 5.6: Schematische Veranschaulichung des Schneideprozesses für ein Nanoröhrchen (klassischer Balken, quasi-1-dimensionales Objekt)

Wie in Abbildung 5.6 veranschaulicht, bricht ein klassischer doppelseitig eingespannter Balken auf dem Manipulationspfad auf der gegenüberliegenden Seite der Sonde, da nach den Gleichungen 5.1 und 5.2 des Balkenmodells an diesem Ort die größte Zugspannung generiert wird. Dies kann unter anderem bei Kohlenstoffnanoröhrchen beobachtet werden, wie schon einführend in Abbildung 1.2 in Kapitel 1 gezeigt [56]. Hierbei unterscheidet sich der klassische Balken von Graphen, da die gegenüberliegende Kante des Graphens auf Grund der großen Entfernung immobil ist. Tatsächlich ist das Graphen bereits in viel geringerem Abstand zur Sonde immobil, wie der Vergleich der SFM-Aufnahmen vor und nach der Manipulation zeigt. Deshalb muss sich während des Manipulationvorganges an einer der Sonde gegenüberliegenden virtuellen Graphenkante eine Falte ausbilden. Diese Falte reduziert die Biegung und damit die Zugspannung. Deshalb reißt das Graphen gegenüber der Sonde nicht. Beim Prozess des Faltens desorbiert das Graphen von der Oberfläche in den halbseitig nicht beschränkten Raum, in die 3. Dimension. Diese Möglichkeit ergibt sich allgemein für alle adsorbierten hinreichend flexiblen quasi-2-dimensionalen Objekte. Deshalb sollten auch ausreichend große 2D-Objekte aus anderen Materialien entlang zweier Linien zu Streifen und Spalt geschnitten werden können.

Quasi-1-dimensionale Objekte (Balken) wie Nanoröhrchen und DNS reißen im allgemeinen an nur einem Punkt gegenüber der Sonde. Es ist zu beachten, dass die Beschreibung durch das Balkenmodell hier nur auf quasi-1-dimensionale Objekte mit mindestens zwei atomaren Ketten angewendet werden kann. Bei ein Atom breiten Ketten wie einfache Polymere mit frei beweglichen Kettengliedern lässt sich keiner Vorder- und Rückseite eine Schub- bzw. Zugspannung zuordnen. Die hierbei entscheidende Zugkraft entlang der Kette ist über die gesamte Länge der Kette die Gleiche. Hieraus lässt sich ableiten, dass diese ein Atom breiten Ketten zufällig an beliebiger Position der Kette oder gegebenenfalls an der schwächsten chemischen

5 Schnitt- und Faltverhalten von Graphen

Bindung reißen sollten.

Bei dynamisch durchgeführten Manipulationen auf der Oberfläche ist im allgemeinen die Reibung zwischen Objekt und Oberfläche zu beachten. Diese kann zu Abweichungen vom beschriebenen einfachen Balkenmodell führen. Die Reibung sollte die Punkte maximaler Biegung auf der Graphenkante tendenziell zur Sonde hin verschieben, was zu geringeren Streifen- und Spaltbreiten führen sollte.

Die Graphenstreifen der zwei beschriebenen Graphenproben sind unterschiedlich breit. Dieser Unterschied weist auf unterschiedlich starke Adsorption der Graphene auf dem Substrat hin. Ist die Adsorption auf der Oberfläche stärker, ist die Haftreibung größer und das Graphen kann nur in geringerer Entfernung von der Sonde bewegt werden, bevor es an der Kante einreißt und geschnitten wird. Ist das Graphen schwächer angelagert, können größere Teile des Graphens verschoben werden, bevor es an der Kante einreißt. Dies führt zu größeren bzw. kleineren Streifen- und Spaltbreiten in Abhängigkeit von der Adsorption des Graphens.

Wie schon in Kapitel 5.2 diskutiert, ist es möglich, dass sich eine Flüssigkeitsschicht zwischen Graphen und Substrat befindet. Neben einer vollständigen Schicht können sich auch Sublagen einer Flüssigkeit zeigen, wie sie beispielsweise in Abbildung 5.4 an Hand der sichtbaren scheibchenförmigen Erhebungen (Tropfen) gut zu erkennen sind. In Abbildung 5.4 ist erkennbar, dass sich das Graphen am Manipulationspfad „Pfad 2“ lateral nicht bewegt hat. Die eingestellte Normalkraft zwischen Sonde und Substrat ist in diesem Fall zum Schneiden zu niedrig gewesen. Jedoch liegt das Graphen nach der Manipulation tiefer als in den umliegenden Bereichen. Das Graphen wird hier $(0,6 \pm 0,1)$ nm tiefer relativ zum umgebenden Niveau (scheibchenförmige Erhebungen ausgeschlossen) abgebildet. Der Grund ist, dass auf diesem Manipulationspfad die Flüssigkeitsschicht zwischen Graphen und Substrat verdrängt worden ist. Die Verdrängung der scheibchenförmigen Erhebungen ist ebenfalls deutlich auszumachen. Die Flüssigkeitsschicht kann je nach Probenpräparations- und Untersuchungsbedingungen zu unterschiedlich starker Adsorption des Graphens führen. Verschiedenartige Flüssigkeiten sollten zu verschiedenen Adsorptions- und Reibungskräften führen. Des weiteren könnten Unterschiede in der Rauigkeit des Substrats die Stärke der Adsorption des Graphens beeinflussen. Je nach Flüssigkeit und Rauigkeit sollten sich somit unterschiedliche Streifen- und Spaltbreiten beim Schneiden ergeben.

Es lässt sich zusammenfassen, dass Graphen auf Grund seiner quasi-2-Dimensionalität auf der Oberfläche in nur einem Manipulationsschritt zu einem Streifen und einem Spalt also in 3 Teile geschnitten werden kann. Ein sauberer einzelner Schnitt, um Graphen in nur 2 Teile zu schneiden, konnte nicht beobachtet werden. Die streifenlose Erzeugung einer Lücke im Graphen ist jedoch ebenfalls erstrebenswert und motiviert zukünftige weitergehende Versuche unter veränderten Manipulation- oder Umgebungsbedingungen.

5.3 Schnittverhalten von Graphen

Es ergibt sich als fundamentale Erkenntnis, dass die Dimensionalität eine einflussreiche Eigenschaft für qualitativ unterschiedliches Schnittverhalten von Nanoobjekten auf der Oberfläche darstellt.

5.4 Faltverhalten von Graphen

Graphen kann durch Manipulation im Rasterkraftmikroskop nicht nur geschnitten sondern auch gefaltet werden. Abbildung 5.3 (b) zeigt einen $2\text{ }\mu\text{m}$ langen gefalteten Graphenteil. Die Kante des gefalteten Graphens ist im Bild gekennzeichnet. Am Manipulationspfad „Pfad 3“ in Abbildung 5.4 (b) ist ein weiteres gefaltetes Graphen zu sehen. Hier ist Graphen nahe einer seiner Ecken umgeklappt worden. Nahe einer Ecke des Graphens ist es möglich zu falten, ohne schneiden zu müssen, anders als weit entfernt von einer Ecke [60].

Der Prozess des Faltens könnte wie folgt ablaufen. Beim bereits beschriebenen Schneiden von Graphen ist das Graphen auf beiden Seiten der Sonde ab einer bestimmten Entfernung immobilisiert. Hinreichend nahe an einer Ecke ist das Graphen jedoch auf einer Seite vollständig mobil, da die Graphenfläche auf dieser Seite zur Immobilisation zu gering ist. Deshalb kann das Graphen dieser Seite vollständig verschoben und gefaltet werden, ohne zu reißen. Die Sonde bewegt sich hier während der Manipulation erst an der durch die Sonde aufgeworfenen aufrecht stehenden Falte und an der Rückseite des Graphens entlang. Ist der aufrecht stehende Teil des Graphens groß genug, fällt dieser Teil in die Richtung um, in die die laterale Kraft wirkt. Ein einfaches Modell der wirkenden Kräfte ist in Abbildung 5.7 veranschaulicht. Die Kraft F_{Sonde} und die Normalkraft F_{Normal} resultieren in einer lateralen Kraft F_{Klapp} . Die laterale Kraft wirkt hier offensichtlich stets in Richtung der immobilisierten Seite des Graphens.

Gefaltete Graphene sind interessante Materialsysteme und besitzen ebenfalls Potential zur Verbesserung von elektronischen Bauteilen. Zu einer Bilage gefaltete Monolagen Graphen unterscheiden sich von einer in AB-Packungsweise gestapelten Bilage. Die gefalteten Graphenlagen sind im Allgemeinen nicht epitaktisch auf einander gelagert, sondern unter einem bestimmten Winkel verdreht adsorbiert. Wie theoretische und ramanspektroskopische Untersuchungen anderer Arbeiten zeigen, kann dieses zur Bilage gefaltete Graphen Eigenschaften ähnlicher denen einer Monolage als einer AB-gestapelten Bilage aufzeigen [66, 67]. Ein Vergleich der Ramanspektren von Monolage, AB-gestapelter Bilage und gefalteter Bilage lässt auf eine schwächere Kopplung der gefalteten Bilage schließen.

Da sich die elektrische Leitfähigkeit parallel zur Graphenebene mit der Anzahl der Graphenlagen erhöht, sind auch dickere Schichten verdreht gelagerter Graphene für Anwendungen erstrebenswert. Hergestellt werden könnten großflächige Graphene dafür angemessenerweise mit massentauglicheren Verfahren [20].

Unter einem bestimmten Winkel verdreht gestapelte Graphengitter definieren ein übergeordnetes Gitter, ein Supergitter [158]. Weitergehende Untersuchungen dieser Systeme könnten in Abhängigkeit von der Art der Supereinheitszellen jeweils charakteristische Eigenschaften aufzeigen. Beispielsweise sollten verschiedene Super-

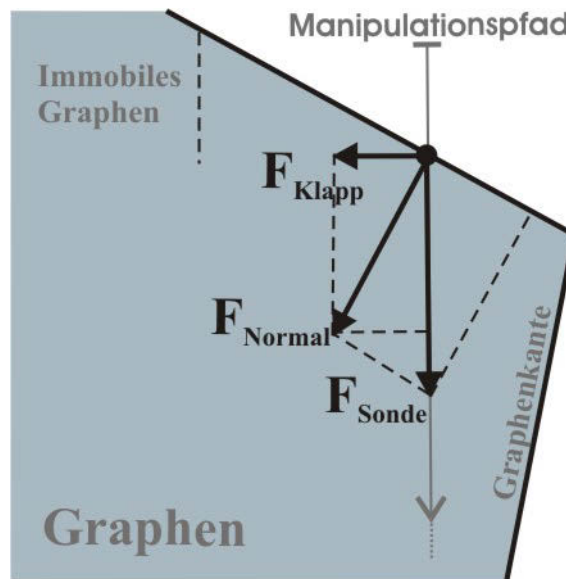


Abbildung 5.7: Schematische Veranschaulichung der wirkenden Kräfte beim Falten von Graphens

gitter mit verschiedenen Kopplungsstärken der Graphene untereinander einhergehen. Wie in Kapitel 2.1.2 erleutert, bestimmt die Kopplung der Graphene die effektive Masse der Ladungsträger. Deshalb sollten Ladungsträger in Graphenen mit bestimmten Supergittern auch definierte effektive Massen aufweisen. Eine experimentelle Bestätigung dafür steht noch aus. Diese Betrachtungen gelten für hinreichend kontaminationsfrei präparierte und gefaltete Graphene, wie sie in dieser Arbeit zwar nicht erzeugt wurden, aber durch Präparation und Manipulation in Edelgasumgebung oder Vakuum geschaffen werden könnten.

Das Beherrschen einer einfachen Methode zur Erzeugung der verdreht gelagerten Bilagen oder Multilagen, wie durch die in dieser Arbeit gezeigte Manipulation, könnte eine weiterführende experimentelle Erforschung ermöglichen.

6 Zusammenfassung

Diese Dissertation zielte zum Einen ab auf die Erforschung struktureller und elektronischer Eigenschaften von Nanographen-Graphen-Systemen sowie zum Anderen auf die Untersuchung des Schnitt- und Faltverhaltens von Graphen auf einer Oberfläche.

6.1 Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Nanographen-Graphen-Systemen

In diesem Teil der Arbeit wurde die Methode der Rastertunnelmikroskopie zur Untersuchung von Graphen sowie von selbstaggregierten Monolagen von auf Nanometer großen Graphenen basierenden Molekülen auf Graphen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche angewendet. Mit Hilfe der Tunnelspektroskopie wurden die Systeme aus Nanographen und Graphen auf ihre elektronischen Eigenschaften hin untersucht.

Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen von mechanisch gespaltenem Graphen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche zeigen für die Monolage sowie für die Bilage ein hexagonales Gitter. Das Graphen war dabei auf einem Siliziumdioxid-Substrat mit einer Oberfläche mit einer im Vergleich zu Graphit höheren Rauigkeit gelagert. Das auf dem Siliziumdioxid gelagerte Graphen zeigte ebenfalls eine Welligkeit, welche auf den Einfluss der Rauigkeit des Siliziumdioxids zurückzuführen sein kann.

Das Nanographen-Molekül Hexa-*peri*-(Dodekyl)-Hexabenzocoronen (HBC-C₁₂) adsorbierte und selbstaggregierte auf mechanisch gespaltenem Graphen epitaktisch zu hochgeordneten Monolagen. Darin unterscheidet sich dieses System grundsätzlich von dem System der PTCDA-Moleküle auf epitaktisch gewachsenem Graphen, bei welchem die molekulare Monolage nicht epitaktisch adsorbiert. Für ein Nanographen-Graphen-System konnten bis zu 5 verschiedene Orientierungen epitaktischer Moleküldomänen bezüglich des Graphengitters gleichzeitig beobachtet werden. Die Einheitszelle der molekularen Lage auf der Monolage Graphen, der Bilage Graphen und auf Graphit sind ununterscheidbar. Die Nanographen-Monolagen traten größtenteils mit einer übergeordneten Welligkeit sowie bereichsweise auch eben auf. Diese Welligkeit kann der Welligkeit des Graphens zugeschrieben werden und die des Graphens dem Einfluss der Rauigkeit des Siliziumdioxid-Substrats. Die Struktur der Moleküllage, abgebildet auf gewelltem Graphen, ist nicht von der auf flachem Graphen zu unterscheiden und in beiden Fällen frei von Defekten innerhalb der Domänen.

6 Zusammenfassung

Die Struktur der Molekülmonolage sowie die übergeordnete Welligkeit zeigte hohe Stabilität.

Die an den Nanographenen gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien erscheinen auf Grund einseitigen resonanten Tunnelns auf der Seite des HOMO's unsymmetrisch. Die elektronische Struktur des Nanographens auf gewelltem Graphen zeichnet sich durch laterale Homogenität aus. Dies konnte dadurch erklärt werden, dass das Nanographen-Graphen-System entweder weitgehend vom Siliziumdioxid-Substrat entkoppelt ist, oder sich dessen gewellter Topographie anpasst. Diese Erklärungsmöglichkeiten können für die Anwesenheit einer Flüssigkeitsschicht zwischen Graphen und Siliziumdioxid, wie sie in dieser Arbeit bestätigt wurde, aufrechterhalten werden.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien an Nanographen auf Graphen und auf Graphit sind teilweise ununterscheidbar aber andernteils derart unterschiedlich, sodass nicht statistisch sicher gesagt werden kann, ob insgesamt ein Unterschied oder Gleichheit vorliegt. Die beiden Systeme weisen zumindest sehr ähnliche elektronische Eigenschaften auf. Dass sich die Nanographen-Graphen-Systeme auf isolierendem und leitendem halbmolekularem Substrat, also auf der Flüssigkeitsschicht und Siliziumdioxid bzw. auf dem Graphit, elektronisch ähnlich verhalten, lässt auf eine weitgehende elektronische Entkopplung dieser Systeme vom Substrat auf Grund nur schwacher Wechselwirkung schließen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die strukturellen Eigenschaften der Nanographenlage wie Einheitszelle und Ausrichtung sowie die elektronischen Eigenschaften homogen, stabil und definiert vorliegen. Solch eine verlässliche Funktionalität der Moleküle und Molekülschicht gilt als eine notwendige Voraussetzung für Anwendungen in der molekularen und organischen Elektronik.

Aus der Summe der Einzelergebnisse lässt sich ableiten, dass Graphen bestens als Substrat und gleichzeitig als Elektrode für hochgeordnete Lagen von Nanographen-Molekülen geeignet ist. Auf Grund allgemein ähnlicher inter- und intramolekularer Triebkräfte bei physikalischen Adsorptions- und Aggregationprozessen von Molekülen auf einer Oberfläche besteht die begründete Vermutung, dass Graphen auch geeignetes Substrat für viele andere Moleküle sein kann.

6.2 Schnitt- und Faltverhalten von Graphen

In diesem Teil der Arbeit wurde das Schnitt- und Faltverhalten von Graphen auf einem Siliziumdioxidsubstrat in einem Rasterkraftmikroskop untersucht. Das Graphen wurde dafür unter Verwendung der Sonde des Rasterkraftmikroskops im Kontaktmodus mechanisch manipuliert.

Während des Schneidevorgangs wurde das Graphen in nur einem Manipulations-

6.2 Schnitt- und Faltverhalten von Graphen

schritt zu einem Streifen und einem Spalt also in 3 Teile geschnitten, obwohl nicht in dieser Arbeit untersuchte Kohlenstoffnanoröhrchen bei Manipulation mit einem einzelnen Schnitt durchtrennt wurden. Dieses Verhalten wurde mit einem klassischen Modell des mechanischen Biegens theoretisch erklärt. Das Schnittverhalten liegt letztlich in der 2-Dimensionalität des Graphens sowie dessen Faltbarkeit auf der Oberfläche begründet und hebt sich deswegen von quasi-1-dimensionalen Kohlenstoffnanoröhrchen ab. So ergibt sich die begründete Vermutung, dass sich auch andere quasi 2-dimensionale Materialien auf gleiche Weise verhalten sollten. Als allgemeine Schlussfolgerung lässt sich festhalten, dass die Dimensionalität eine entscheidene Eigenschaft für qualitativ unterschiedliches mechanisches Verhalten von Nanoobjekten darstellt.

Des Weiteren konnte durch mechanische Manipulation mit der Sonde des Rasterkraftmikroskops im Kontaktmodus unter atmosphärischen Bedingungen eine Flüssigkeitsschicht zwischen Graphen und dem Siliziumdioxidsubstrat nachgewiesen werden. Mit dieser Flüssigkeitsschicht konnte eine mögliche Ursache des stark kraftabhängigen Materialkontrasts zwischen Graphen und Siliziumdioxid im Amplitudenmodulationsmodus des Rasterkraftmikroskops gefunden werden.

Mit Hilfe der mechanischen Manipulation konnten gefaltete Graphene, also Bilagen Graphen, erzeugt werden. Diese Bilagen sollten im allgemeinen Fall nicht epitaktisch in AB-Packungsweise gestapelt, sondern unter einem bestimmten Winkel verdreht aufeinander gelagert sein. Untersuchungen an verdreht gelagerten Graphenen erscheinen erstrebenswert, da unterschiedliche Anlagerungen der Graphene unterschiedliche Kopplungen zwischeneinander und damit unterschiedliche elektronische Eigenschaften wie beispielsweise elektronische Massen der Ladungsträger hervorrufen können. Schließlich kann festgehalten werden, dass die in dieser Arbeit vorgestellte Technik der Manipulation eine geeignete Methode zur Herstellung verdreht gelagerter Graphene zur weiteren Untersuchung dieser Eigenschaften darstellt.

7 Ausblick

7.1 Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Nanographen-Graphen-Systemen

Die Untersuchungen an Molekülen auf Graphensubstraten dieser Arbeit schließen an zahlreiche vorhergehende Messungen auf Graphitsubstraten früherer Forschungsarbeiten an. Ein entscheidender technischer Unterschied zum Graphit ist jedoch, dass Graphen und mehrlagige Graphene dünne flexible Schichten sind und auf beliebige auch isolierende Substrate gelagert werden können.

Interessant wäre die Untersuchung von Graphen-Systemen auf verschiedenen Arten von elektrisch isolierenden Substraten. Verschiedene Glimmoberflächen enthalten beispielsweise auch verschiedene Metallatome, die das Graphen durch deren Wechselwirkung mit den π -Orbitalen des Graphens möglicherweise unterschiedlich dotieren könnten. Weiter könnte durch Hinzufügen von lokalen Dipolen in Form von Nanopartikeln, Makromolekülen oder Moleküllagen zwischen Graphen und Substrat der Einfluß auf das Graphen sowie eine darüberliegende Moleküllage genauer untersucht werden. Um auf der anderen Seite die elektronischen Eigenschaften des Systems gezielt ohne einen Einfluß des Substrats zu untersuchen, könnte beispielsweise ein mit unpolaren Molekülen wie Alkanen definiert beschichtetes Substrat verwendet werden. Für diese Untersuchungen kommt neben der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie sowie optischer Spektroskopie insbesondere auch die Bestimmung der Potentialverteilung mit Hilfe der Raster-Kelvin-Mikroskopie in Frage.

Die Verwendung dünner Graphenschichten auf einem elektrisch isolierenden Substrat ermöglicht im Gegensatz zu Graphit die Anwendung von Steuerelektroden (*gates*) zur Verschiebung des Fermi-niveaus im Graphensystem. Dadurch werden weitere Untersuchungen und Anwendungen beispielsweise von Graphentransistoren möglich. Die Bestimmung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Molekülen in Abhängigkeit von der Steuerspannung könnte interessante neue Erkenntnisse über die Materialsysteme bringen.

Wegen weitgehend ähnlicher inter- und intramolekularer Triebkräfte bei Aggregationprozessen von Molekülen auf einer Oberfläche im Allgemeinen besteht die begründete Vermutung, dass Graphen auch geeignetes Substrat für viele andere organische Moleküle sein kann. Ein entsprechender Nachweis durch weitere systema-

tische Untersuchungen für viele interessante Moleküle erscheint erstrebenswert. Als eine besonders interessante Molekülklasse bieten sich molekulare Schalter an. Der Einfluß der Steuerspannung auf die dielektrische Umgebung des Schaltermoleküls könnte möglicherweise entscheidenen Einfluß auf den Schaltprozess ausüben. Ergänzend könnte die gewellte Graphenoberfläche gegebenenfalls mit gezielt unter Graphen gebrachten Nanopartikeln, die für eine stärkere Welligkeit des Graphens sorgen, sterische Hinderungen beim Schalten von Molekülen auf den Wellenbergen des Graphens beseitigen. Molekulare Schalter, die auf anderen Substraten nicht schalten, könnten so möglicherweise erfolgreich geschaltet werden.

7.2 Schnitt- und Faltverhalten von Graphen

Die Untersuchungen dieser Arbeit knüpfen an Manipulationen von quasi-0- und -1-dimensionalen Nanoobjekten an. In dieser Arbeit wurde das Schnitt- und Faltverhalten von quasi-2-dimensionalen Graphenen unter Verwendung eines Rasterkraftmikroskops untersucht.

Gefaltetes Graphen unterscheidet sich von einer in AB-Stapelweise gelagerten Bilage Graphen. Derartige Bilagen verschiedener unter einem gewissen Winkel verdreht gelagerter Graphene können gezielt beispielsweise durch die hier vorgestellte Rasterkraftmanipulation hergestellt und anschließend untersucht werden. Die verdreht gestapelten Graphengitter definieren übergeordnete Gitter. Diese unterschiedlichen Supergitter mit verschiedenen Supereinheitszellen, insbesondere jene mit besonders ausgezeichneten Supereinheitszellen, können auf jeweils charakteristische Eigenschaften hin untersucht werden. Dazu ließen sich beispielsweise bei verdreht gestapelten Graphenen Moiré-Muster im Rastertunnelmikroskopiebild erkennen und den einzelnen Supergittern zuordnen. Bei der AB-Stapelung fällt jedes zweite Kohlenstoffatom einer Lage mit einem Atom der zweiten Lage zusammen und koppelt. Diese Kopplungen sind entscheidend, da sie die effektiven Massen der Ladungsträger in Graphen bestimmen. Somit besteht die begründete Annahme, daß die unterschiedlichen Kopplungen unterschiedlicher Supergitter der verdreht gelagerten Bilagen verschiedene charakteristische effektive Massen der Ladungsträger und damit unterschiedliche physikalische Effekte zur Folge haben können. Experimentelle Bestätigungen hierfür stehen noch aus.

Abkürzungen

AFM	Atomkraftmikroskop, Atomkraftmikroskopie
AMOLED	<i>Active Matrix Organic Light Emitting Diode</i>
AMSFM	<i>Amplitude Modulation Scanning Force Microscopy</i>
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
DNS	Desoxyribonukleinsäure
HBC	Hexabenzocoronene
HBC-C ₁₂	Hexa- <i>peri</i> -(dodecyl)-Hexabenzocoronene
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HOPG	<i>Highly Ordered Pyrolytic Graphite</i>
JUB	Justier- und Belichtungseinrichtung
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i>
PAH	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbon</i>
RKM	Rasterkraftmikroskop, Rasterkraftmikroskopie
RMS	<i>Root Mean Squared</i>
RTM	Rastertunnelmikroskop, Rastertunnelmikroskopie
RTS	Rastertunnelspektroskopie (Tunnelspektroskopie)
SFM	<i>Scanning Force Microscope, Scan. Force Microscopy</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope, Scan. Tunn. Microscopy</i>
STS	<i>Scanning Tunnelling Spectroscopy</i>
UV	Ultraviolett

Physikalische Größen

B	Breite des Balkens
c	Geschwindigkeit der Ladungsträger in Graphen
d	Breite der Tunnelbarriere
D	Dicke des Balkens
E	Energie
E_F	Fermienergie
ε	Elastizitätsmodul
f	Fermiverteilung
F_0	Kraft senkrecht zum Balken
F_{Klapp}	Laterale Klappkraft
F_{Normal}	Laterale Normalkraft
F_{Sonde}	Laterale Manipulationskraft der Sonde
Φ	Wellenfunktion
\hbar	Plancksches Wirkungsquantum geteilt durch 2π
I	Elektrischer Strom
J	Tunnelstromdichte
k	Wellenzahl
κ	Wellenzahl in der Tunnelbarriere
L	Länge des Balkens
m	Effektive Masse
m_e	Elektronenmasse
n_P	Zustandsdichte der Probe
n_S	Zustandsdichte der Tunnelsonde
p	Impuls
r	Krümmungsradius
σ	Zugspannung
T	Tunnelwahrscheinlichkeit, Transmissionswahrscheinlichkeit
U	Elektrische Spannung
V	Potential
x	Abstand vom Einspannpunkt des Balkens
z	Höhenkoordinate des Balkens

Danksagung

Ich danke Jürgen P. Rabe, der mir die Möglichkeit eröffnete, auf einem höchst interessanten Forschungsgebiet zu arbeiten,
Elmer Kostial, der mir bei grundlegenden Fragen zur Elektronik und Lithographie Rat zukommen ließ,
Heidi Schäfer und Frau Wiebicke, mit denen ich bei der Graphenherstellung und Lithographie zusammenarbeitete,
Herrn Rogaschewski, für Bilder und Hilfe bei Lithographie,
Martin Wienold, der mit mir Rasterelektronenmikroskopie und Probenbedampfung machte,
Mikaela Chashnikova, die mich bei Prozessierung und Fotolithographie unterstützte und mit mir Substrate ploxte und mir Fotolack überließ,
Elfi Renger für ihre Hilfe bei der Fotolithographie,
Nikolai Severin, dass er mir den Umgang mit Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopen und Manipulation zeigte,
Wei Zuang, der mir bei Rasterkraftmikroskopie und der Betreuung des Praktikums half,
Jörg Barner, der mich in Manipulation unterwies,
Ai Min, die mich bei Rastertunnelmikroskopie unterstützte,
Tobias Liebig, mit dem ich Desoxyribonukleinsäure am Pappnasen-AFM manipulierte,
Christian Seifert, der mir Rastertunnelspektroskopie und Ramanspektroskopie zeigte,
Evi Poblentz, die mir Chemikalien besorgte,
Lothar Geier, der mich mit Gold, Glaskuppel, Messfassung und Programminstallationen versorgte,
Philipp Lange, der mir den Stimmgabelmessaufbau erklärte,
Hendrik Glowatzki, dessen Erklärungsgabe oft zu besserem Verständnis führte und der mir beim Lösen des Graphenschneideproblems half,
Rolf Kniprath für Erörterungen zu elektrischen Messungen,
Vitalij Scenev für Hilfe bei Messungen in Transistoranordnung,
Jürgen Sölle dafür, dass ich bei ihm Probenfotos machen durfte,
Plasmachem, dass ich Ramanspektroskopie machen konnte,
Robert Panknin, Philipp Klar und Stefanie Reich, dass sie mit mir Ramanspektro-

Danksagung

skopie und -mikroskopie machten,
Sabine Schönherr für gute Verwaltung,
Manuel Gensler für die Weitergabe von Chemiekenntnissen,
Stefan Machulik für gute Probenbedampfung,
Werner Seidel, der mir Fotoschablonen anfertigte,
Jörn-Oliver Vogel für einige Unterstützung beim Kraftmikroskopieren,
Martina Corso und Christian Lotze, die mir STM und SFM im Vakuum näher brachten,
Stefan Kirstein für wertvolle Hinweise,
den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Physik der Makromoleküle, den Mitgliedern des Sonderforschungsbereichs 658 und des Graduiertenkollegs Schule der Moleküle für Unterstützung,
und allen, die Freude in meinen Alltag brachten.

Literaturverzeichnis

- [1] WIKIPEDIA: *Nanotechnologie*. <http://de.wikipedia.org/wiki/Nanotechnologie>, 2011
- [2] FEYNMAN, R. P.: *There is plenty of room at the bottom*. <http://calteches.library.caltech.edu/47/2/1960Bottom.pdf>, 1960
- [3] TANIGUCHI, N.: On the Basic Concept of Nano-Technology. In: *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Japan Society of Precision Engineering* Part II (1974)
- [4] BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG: *Nanotechnologie - eine Zukunftstechnologie mit Visionen*. <http://www.bmbf.de/de/nanotechnologie.php>, 2011
- [5] KUKOWSKA-LATALLO, Jolanta F. ; CANDIDO, Kimberly A. ; CAO, Zhengyi ; NIGAVEKAR, Shraddha S. ; MAJOROS, Istvan J. ; THOMAS, Thommey P. ; BALOGH, Lajos P. ; KHAN, Mohamed K. ; JR., James R. B.: Nanoparticle Targeting of Anticancer Drug Improves Therapeutic Response in Animal Model of Human Epithelial Cancer. In: *Cancer Research* 65.12 (2005), S. 5317–5324
- [6] CHANG, Chia-Chi ; HSU, I-Kai ; AYKOL, Mehmet ; HUNG, Wei-Hsuan ; CHEN, Chun-Chung ; CRONIN, Stephen B.: A New Lower Limit for the Ultimate Breaking Strain of Carbon Nanotubes. In: *ACS Nano* 4 (2010), S. 5095–5100
- [7] JUNGE, Wolfgang ; MÜLLER, Daniel J.: Seeing a Molecular Motor at Work. In: *Science* 5 (2011), S. 704–705
- [8] AI, Min ; GROEPER, Susie ; ZHUANG, Wei ; DOU, Xi ; FENG, Xinliang ; MÜLLEN, Klaus ; RABE, Jürgen P.: Optical switching studies of an azobenzene rigidly linked to a hexa-peri-hexabenzocoronene derivative in solution and at a solid-liquid interface. In: *Appl. Phys. A-Mater. Science & Processing* 93 (2008), S. 277–283
- [9] EILERS, Stefan: *Herstellung und Charakterisierung von Hallelementen*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2005
- [10] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, C. ; WEIBEL, E.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982), S. 57–61

Literaturverzeichnis

- [11] BINNIG, G. ; QUATE, C. F. ; GERBER, C.: Atomic Force Microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), S. 930–933
- [12] EIGLER, D. M. ; SCHWEIZER, E. K.: Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. In: *Nature* 344 (1990), S. 524–526
- [13] EILERS, Stefan ; MACHULIK, Stefan ; PANKNIN, Robert ; MASSELINK, W. T. ; REICH, Stephanie ; MUELLEN, Klaus ; RABE, Juergen P.: Molecular Structure and Electronic Properties of Self-assembled Nanographene Molecules on Exfoliated Graphene. In: *wird veröffentlicht* (2013)
- [14] NOVOSELOV, K. S. ; GEIM, A. K. ; MOROZOV, S. V. ; JIANG, D. ; KATSNELSON, M. I. ; GRIGORIEVA, I. V. ; DUBONOS, S. V. ; FIRSOV, A. A.: Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. In: *Nature* 438 (2005), S. 197–200
- [15] KATSNELSON, M. I. ; NOVOSELOV, K. S. ; GEIM, A. K.: Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. In: *Nature Phys.* 2 (2006), S. 620–625
- [16] GEIM, A. K. ; NOVOSELOV, K. S.: The rise of graphene. In: *Nature Mater.* 6 (2006), S. 183–191
- [17] LIANG, Yanyu ; FRISCH, Johannes ; ZHI, Linjie ; NOROUZI-ARASI, Hassan ; FENG, Xinliang ; RABE, Jürgen P. ; KOCH, Norbert ; MÜLLEN, Klaus: Transparent, highly conductive graphene electrodes from acetylene-assisted thermolysis of graphite oxide sheets and nanographene molecules. In: *Nanotechnology* 20 (2009), S. 434007(1–6)
- [18] NAIR, R. R. ; BLAKE, P. ; GRIGORENKO, A. N. ; NOVOSELOV, K. S. ; BOOTH, T. J. ; STAUBER, T. ; PERES, N. M. R. ; GEIM, A. K.: Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. In: *Science* 320 (2008), S. 1308
- [19] LANGE, Philipp ; DORN, Martin ; SEVERIN, Nikolai ; BOUT, David A. V. ; RABE, Jürgen P.: Single and Double Layer Graphenes as Ultra-Barriers for Fluorescent Polymer Films. In: *wird veröffentlicht*
- [20] BAE, Sukang ; KIM, Hyeongkeun ; LEE, Youngbin ; XU, Xiangfan ; PARK, Jae-Sung ; ZHENG, Yi ; BALAKRISHNAN, Jayakumar ; LEI, Tian ; KIM, Hye R. ; SONG, Young I. ; KIM, Young-Jin ; KIM, Kwang S. ; ÖZYILMAZ, Barbaros ; AHN, Jong-Hyun ; HONG, Byung H. ; IJIMA, Sumio: Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. In: *Nature Nanotechnology* 5 (2010), S. 574–578

- [21] XIA, F. N. ; MUELLER, T. ; LIN, Y. M. ; VALDES-GARCIA, A. ; AVOURIS, P.: Ultrafast graphene photodetector. In: *Nature Nanotechnol.* 4 (2009), S. 839–843
- [22] LIU, Ming ; YIN, Xiaobo ; ULIN-AVILA, Erick ; GENG, Baisong ; ZENTGRAF, Thomas ; JU, Long ; WANG, Feng ; ZHANG, Xiang: A graphene-based broadband optical modulator. In: *Nature* 474 (2011), S. 64–67
- [23] KAMPFRATH, T. ; PERFETTI, L. ; SCHAPPER, F. ; FRISCHKORN, C. ; WOLF, M.: Strongly coupled optical phonons in the ultrafast dynamics of the electronic energy and current relaxation in graphite. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 187403
- [24] NOVOSELOV, K. S. ; GEIM, A. K. ; MOROZOV, S. V. ; JIANG, D. ; ZHANG, Y. ; DUBONOS, S. V. ; GRIGORIEVA, I. V.: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. In: *Science* 306 (2004), S. 666–669
- [25] DU, X. ; SKACHKO, I. ; BARKER, A. ; ANDREI, E. Y.: Approaching ballistic transport in suspended graphene. In: *Nature Nanotechnol.* 3 (2008), S. 491–495
- [26] BOLOTIN, K. I. ; SIKESB, K.J. ; JIANGA, Z. ; KLIMAC, M. ; FUDENBERGA, G. ; HONEC, J. ; KIMA, P. ; STORMER, H.L.: Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. In: *Solid State Commun.* 146 (2008), S. 351–355
- [27] CHEIANOV, Vadim V. ; FALKO, Vladimir ; ALTSHULER, B. L.: The Focusing of Electron Flow and a Veselago Lens in Graphene p-n Junctions. In: *Science* 315 (2007), S. 1252–1255
- [28] STOLYAROVA, Elena ; RIM, Kwang T. ; RYU, Sunmin ; MAULTZSCH, Janina ; KIM, Philip ; BRUS, Louis E. ; HEINZ, Tony F. ; HYBERTSEN, Mark S. ; FLYNN, George W.: High-resolution scanning tunnelling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface. In: *PNAS* 104 (2007), S. 679–686
- [29] DESHPANDE, A. ; W. BAO, F. M. ; LAO, C. N. ; LEROY, B. J.: Spatially resolved spectroscopy of monolayer graphene on SiO₂. In: *Physical Review B* 79 (2009), S. 205411
- [30] WANG, Q. H. ; HERSAM, M. C.: Room-temperature molecular-resolution characterisation of self-assembled organic monolayers on epitaxial graphene. In: *Nature Chem.* 1 (2009), S. 206–211

Literaturverzeichnis

- [31] SCHMIDT-MENDE ; FECHTENKÖTTER, A. ; MÜLLEN, K. ; MOONS, E. ; FRIEND, R. H. ; MACKENZIE, J. D.: Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. In: *Science* 293 (2001), S. 1119–1122
- [32] OSRAM: *OLED*. <http://www.osram.de>, 2011
- [33] HÜBLER, Arved ; TRNOVEC, Bystrik ; ZILLGER, Tino ; ALI, Moazzam ; WETZOLD, Nora ; MINGEBACH, Markus ; WAGENPFAHL, Alexander ; DEIBEL, Carsten ; DYAKONOV, Vladimir: Printed Paper Photovoltaic Cells. In: *Adv. Energy Mater.* (2011), S. 1–5
- [34] SONY: *Ultraschlanker OLED-Fernseher*. <http://www.sony.de>, 2011
- [35] SAMSUNG: *AMOLED-Display*. <http://www.samsung.de>, 2011
- [36] BRÖKER, Benjamin: *Electronic and structural properties of interfaces between electron donor and acceptor molecules and conductive electrodes*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2010
- [37] FOSTER, J. S. ; FROMMER, J. E.: Imaging of liquid crystals using a tunnelling microscope. In: *Nature* 333 (1988), S. 542–545
- [38] YAN, He ; CHEN, Zhihua ; ZHENG, Yan ; NEWMAN, Christopher ; QUINN, Jordan R. ; DÖTZ, Florian ; KASTLER, Marcel ; FACCHETTI, Antonio: A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. In: *Nature* 457 (2009), S. 679–686
- [39] HORIUCHI, Sachio ; TOKUNAGA, Yusuke ; GIOVANNETTI, Gianluca ; PICOZZI, Silvia ; ITOH, Hirotake ; SHIMANO, Ryo ; KUMAI, Reiji ; TOKURA, Yoshinori: Above-room-temperature ferroelectricity in a single-component molecular crystal. In: *Nature* 455 (2010), S. 956–959
- [40] SMITS, Edsger C. P. ; MATHIJSEN, Simon G. J. ; HAL, Paul A. ; SETAYESH, Sepas ; GEUNS, Thomas C. T. ; MUTSAERS, Kees A. H. A. ; CANTATORE, Eugenio ; WONDERGEM, Harry J. ; WERZER, Oliver ; RESEL, Roland ; KEMERINK, Martijn ; KIRCHMEYER, Stephan ; MUZAFAROV, Aziz M. ; PONOMARENKO, Sergei A. ; BOER, Bert de ; BLOM, Paul W. M. ; LEEUW, Dago M.: Bottom-up organic integrated circuits. In: *Nature* 455 (2008), S. 956–959
- [41] CAO, Qing ; KIM, Hoon sik ; PIMPARKAR, Ninad ; KULKARNI, Jaydeep P. ; WANG, Congjun ; SHIM, Moonsub ; ROY, Kaushik ; ALAM, Muhammad A. ; ROGERS, John A.: Medium-scale carbon nanotube thin-film integrated circuits on flexible plastic substrates. In: *Nature* 454 (2008), S. 495–500

- [42] CHEN, Yong ; JUNG, Gun-Young ; OHLBERG, Douglas A. A. ; LI, Xuema ; STEWART, Duncan R. ; JEPPESEN, Jan O. ; NIELSEN, Kent A. ; STODDART, J. F. ; WILLIAMS, R. S.: Nanoscale molecular-switch crossbar circuits. In: *Nanotechnology* 14 (2003), S. 462–468
- [43] COLLIER, C. P. ; WONG, E. W. ; BELOHRADSKY, M. ; RAYMO, F. M. ; STODDART, J. F. ; KUEKES, P. J. ; WILLIAMS, R. S. ; HEATH, J. R.: Electronically Configurable Molecular-Based Logic Gates. In: *Science* 289 (1999), S. 391–394
- [44] BLUM, Amy S. ; KUSHMERICK, James G. ; LONG, David P. ; PATTERSON, Charles H. ; YANG, John C. ; HENDERSON, Jay C. ; YAO, Yuxing ; TOUR, James M. ; SHASHIDHAR, Ranganathan ; RATNA, Banahalli R.: Molecularly inherent voltage-controlled conductance switching. In: *Nature Mater.* 4 (2005), S. 167–172
- [45] NITZAN, A. ; RATNER, M. A.: Electron transport in molecular wire junctions. In: *Science* 300 (2003), S. 1384–1389
- [46] ITO, Shunji ; WEHMEIER, Mike ; BRAND, J. D. ; KÜBEL, Christian ; EPSCH, Rebekka ; RABE, Jürgen P. ; MÜLLEN, Klaus: Synthesis and Self-Assembly of Functionalized Hexa-peri-hexabenzocoronenes. In: *Chem. Eur. J.* 6 (2000), S. 4327–4342
- [47] JÄCKEL, F. ; WATSON, M. D. ; MÜLLEN, K. ; RABE, J. P.: Prototypical Single-Molecule Chemical-Field-Effect Transistor with Nanometer-Sized Gates. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), S. 188303
- [48] STABEL, A. ; HERWEG, P. ; MÜLLEN, K. ; RABE, J. P.: Diodelike Current-Voltage Curves for a Single Molecule-Tunnelling Spectroscopy with Submolecular Resolution of an Alkylated, peri-Condensed Hexabenzocoronene. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 34 (1995), S. 277–283
- [49] MARIE, C. ; SILLY, F. ; TORTECH, L. ; MÜLLEN, K. ; FICHO, D.: Tuning the Packing Density of 2D Supramolecular Self-Assemblies at the Solid-Liquid Interface Using Variable Temperature. In: *ACS NANO* 4 (2010), S. 1288–1292
- [50] OYABU, N. ; SUGIMOTO, Y. ; ABE, M. ; CUSTANCE, O. ; MORITA, S.: Lateral manipulation of single atoms at semiconductor surfaces using atomic force microscopy. In: *Nanotechnology* 16 (2005), S. 112–117
- [51] TRANVOUEZ, E. ; ORIEUX, A. ; BOER-DUCHEMIN, E. ; DEVILLERS, C. H. ; HUC, V. ; COMTET, G. ; DUJARDIN, G.: Manipulation of cadmium selenide

- nanorods with an atomic force microscope. In: *Nanotechnology* 20 (2009), S. 165304
- [52] FALVO, M. R. ; CLARY, G. R. ; II, R. M. T. ; CHI, V. ; JR, F. P. B. ; WAXHBURN, S. ; SUPERFINE, R.: Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. In: *Nature* 389 (1997), S. 582–584
- [53] SHU, L. ; SCHLÜTER, A. D. ; ECKER, Ch. ; SEVERIN, N. ; RABE, J. P.: Extremely long dendronized polymers: Synthesis, quantification of structure perfection, individualization, and SFM manipulation . In: *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001), S. 4666–4669
- [54] SEVERIN, N. ; BARNER, J. ; KALACHEV, A. ; RABE, J. P.: Manipulation and Overstretching of Genes on Solid Substrates. In: *Nano Lett.* 4 (2004), S. 577–579
- [55] SEVERIN, N. ; ZHUANG, W. ; ECKER, C. ; KALACHEV, A. ; SOKOLOV, I. M. ; RABE, J. P.: Blowing DNA bubbles. In: *Nano Lett.* 6 (2006), S. 2561–2566
- [56] HERTEL, Tobias ; MARTEL, Richard ; AVOURIS, Phaedon: Manipulation of Individual Carbon Nanotubes and Their Interaction with Surfaces. In: *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), S. 910–915
- [57] LEE, C. ; WEI, X. ; KYSAR, J. W. ; HONE, J.: Measurement Of The Elastic Properties And Intrinsic Strength Of Monolayer Graphene. In: *Science* 321 (2008), S. 385–388
- [58] PANKNIN, Robert: *Raman spectroscopy on folded graphene*, Freie Universität Berlin, Diplomarbeit, 2009
- [59] GIESBERS, A. J. M. ; ZEITLER, U. ; NEUBECK, S. ; FREITAG, F. ; NOVOSELOV, K. S. ; MAANA, J. C.: Nanolithography and manipulation of graphene using an atomic force microscope. In: *Solid State Commun.* 147 (2008), S. 366–369
- [60] LI, L. X. ; LIU, R.P. ; CHEN, Z. W. ; WANG, Q. ; MA, M. Z. ; JING, Q. ; LI, G. ; TIAN, Y.: Tearing, folding and deformation of a carbon–carbon sp²-bonded network. In: *Carbon* 44 (2006), S. 1544–1547
- [61] REED, M. A. ; ZHOU, C. ; MULLER, C. J. ; BURGIN, T. P. ; TOUR, J. M.: Conductance of a Molecular Junction. In: *Science* 278 (1997), S. 252–254
- [62] MARTIN, Christian A. ; DAPENG DING, Herre S. J. van der Z. ; RUITENBEEK, Jan M.: Lithographic mechanical break junctions for single-molecule measurements in vacuum: possibilities and limitations. In: *New Journal of Physics* 10 (2008), S. 065008(1–18)

- [63] ZANT, Herre van d.: Transport through a single molecule contacted in a planar device geometry. In: *Symposium at Free University on: Transport through Molecules* (2011)
- [64] EILERS, Stefan ; RABE, Jürgen P.: Manipulation of graphene within a scanning force microscope. In: *Phys. Status Solidi B* 1-3 (2009)
- [65] BAI, Jingwei ; DUAN, Xiangfeng ; HUANG, Yu: Rational Fabrication of Graphene Nanoribbons Using a Nanowire Etch Mask. In: *Nano Lett.* 9 (2009), S. 2083–2087
- [66] LATIL, Sylvain ; MEUNIER, Vincent ; ; HENRARD, Luc: Massless fermions in multilayer graphitic systems with misoriented layers: Ab initio calculations and experimental fingerprints. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), S. 201402–1–201402–4
- [67] PONCHARAL, P. ; AYARI, A. ; MICHEL, T. ; SAUVAJOL, J.-L.: Raman spectra of misoriented bilayer graphene. In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), S. 113407–1–113407–4
- [68] GASS, Mhairi H. ; BANGERT, Ursel ; BLELOCH, Andrew L. ; WANG, Peng ; NAIR, Rahul R. ; GEIM, A. K.: Free-standing graphene at atomic resolution. In: *Nature Nanotechnology* 3 (2008), S. 676–681
- [69] CHARLIER, J. C. ; GONZE, X. ; MICHENAUD, J. P.: 1st-Principles Study Of The Electronic-Properties Of Graphite. In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), S. 4579–4589
- [70] HOLLEMAN, A. F. ; WILLBERG, E.: *Lehrbuch für organische Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 1985
- [71] BÖHME, T.: *Selbstaggregation und elektronische Eigenschaften alkyl-substituierter, polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und Graphit*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2002. – PDF
- [72] WALLACE, P. R.: The Band Theorie of Graphite. In: *Physical Review* 71 (1947), S. 622–634
- [73] ZEITLER, U. ; GIESBERS, J. ; MAAN, J.: Quanten-Hall-Effekt in Graphen. In: *Physik Unserer Zeit* 40 (2009), S. 124
- [74] NOLTING, Wolfgang: *Grundkurs Theoretische Physik 5 - Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*. Springer, 2006

Literaturverzeichnis

- [75] DU, X. ; SKACHKO, I. ; DUERR, F. ; LUICAN, A. ; ANDREI, E. Y.: Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene. In: *Nature* 462 (2009), S. 192(1–4)
- [76] PIMENTA, M. A. ; DRESSELHAUS, G. ; DRESSELHAUS, M. S. ; CENCADO, L. G. ; JORIO, A. ; SAITO, R.: Studying Disorder In Graphite-Based Systems By Raman Spectroscopy. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007), S. 1276–1291
- [77] PONCHARAL, P. ; AYARI, A. ; MICHEL, T. ; SAUVAJOL, J.-L.: Effect of rotational stacking faults on the Raman spectra of folded graphene. In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), S. 195417–195421
- [78] DUSARI, S. ; BARZOLA-QUIQUIA, J. ; ESQUINAZI, P. ; GARCIA, N.: Ballistic transport at room temperature in micrometer-size graphite flakes. In: *Phys. Rev. B* 83 (2011), S. 125402(1–6)
- [79] GARCIA, N. ; ESQUINAZI, P. ; QUIQUIA, J. B. ; B. MING, D. S.: Transition from Ohmic to ballistic transport in oriented graphite: Measurements and numerical simulations. In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), S. 035413(1–9)
- [80] PEREIRA, V. M. ; NETO, A. H. C. ; PERES, N. M. R.: Tight-Binding Approach To Uniaxial Strain In Graphene. In: *Phys. Rev. B* 80 (2009)
- [81] WIKIPEDIA (Hrsg.): *Graphen*. Version: 2011. <http://de.wikipedia.org/wiki/Graphen>, Abruf: 2011
- [82] BOOTH, Tim J. ; BLAKE, Peter ; NAIR, Rahul R. ; JIANG, Da ; HILL, Ernie W. ; URSEL ; BANGERT ; BLELOCH, Andrew ; GASS, Mhairi ; NOVOSELOV, Kostya S. ; KATSNELSON, M. I. ; GEIM, A. K.: Macroscopic graphene membranes and their extraordinary stiffness. In: *Nanoletters* 8 (2008), S. 2442–2446
- [83] SCHOLL, R. ; SEER, C.: The secession of aromatic bounded hydrogenn and the attachment of aromatic nuclei through aluminium chloride. In: *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 394 (1912), S. 111–177
- [84] CLAR, E. ; IRONSIDE, C. T. ; ZANDER, M.: The Electronic Interaction Between Benzenoid Rings in Condensed Aromatic Hydrocarbons - 1,12-2,3-4,5-6,7-8,9-10,11-Hexabenzocoronene, 1,2-3,4-5,6-10,11-Tetrabenzoanthanthrene, and 4,5-6,7-11,12-13,14-Tetrabenzoperopyrene. In: *Journal of the Chemical Society* (1959), S. 142–147
- [85] CLAR, E. ; STEWART, D.: Aromatic Hydrocarbons .65. Triangulene Derivatives. In: *Journal of the American Chemical Society* 75 (1953), S. 2667–2672

- [86] CLAR, E. ; SCHMIDT, W.: Localized Vs Delocalized Molecular-Orbitals in Aromatic-Hydrocarbons. In: *Tetrahedron* 35 (1979), S. 2673–2680
- [87] HALLEUX, A. ; MARTIN, R. H. ; KING, G. S. D.: Syntheses Dans la Serie des Derives Polycycliques Aromatiques Hautement Condenses - Lhexabenz-1,12-2,3-4,5-6,7-8,9-10,11-Coronene, Le Tetrabenz-4,5-6,7-11,12-13,14-Peropyrene et Le Tetrabenz-1,2-3,4-8,9-10,11-Bisanthene. In: *Helvetica Chimica Acta* 41 (1958), S. 1177–1183
- [88] AI, Min: *Ordered mono- and multi-layers from nanographene derivatives*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2009. – PDF
- [89] MULLER, M. ; KUBEL, C. ; MULLEN, K.: Giant polycyclic aromatic hydrocarbons. In: *Chemistry-A European Journal* 4 (1998), S. 2099–2109
- [90] HYATT, J. A.: Synthesis of A Hexaalkynylhexaphenylbenzene. In: *Organic Preparations and Procedures International* 23 (1991), S. 460–463
- [91] HERWIG, P. ; KAYSER, C. W. ; MULLEN, K. ; SPIESS, H. W.: Columnar mesophases of alkylated hexa-peri-hexabenzocoronenes with remarkably large phase widths. In: *Advanced Materials* 8 (1996), S. 510
- [92] FECHTENKOTTER, A. ; SAALWACHTER, K. ; HARBISON, M. A. ; MULLEN, K. ; SPIESS, H. W.: Highly ordered columnar structures from hexa-peri-hexabenzocoronenes - Synthesis, X-ray diffraction, and solid-state heteronuclear multiple-quantum NMR investigations. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 38 (1999), S. 3039–3042
- [93] KUBEL, C. ; ECKHARDT, K. ; ENKELMANN, V. ; WEGNER, G. ; MULLEN, K.: Synthesis and crystal packing of large polycyclic aromatic hydrocarbons: hexabenz[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronene and dibenz[fg,ij]phenanthro[9,10,1,2,3-pqrst]pentaphene. In: *Journal of Materials Chemistry* 10 (2000), S. 879–886
- [94] DOU, Xi: *Synthesis of Hexa-peri-hexabenzocoronenes - from Building Blocks to Functional Materials*, Johannes-Gutenberg Universität, Mainz, Diss., 2008
- [95] HENDEL, W. ; KHAN, Z.H. ; SCHMIDTL, W.: Hexa-peri-benzocoronene, a candidate for the origin of the diffuse interstellar visible absorption bands. In: *Tetrahedron* 42 (1986), S. 1127–1134
- [96] CRAATS, Anick M. d. ; WARMAN, John M. ; MÜLLEN, Klaus ; GEERTS, Yves ; BRAND, Johann D.: Rapid charge transport along self-assembling graphitic nanowires. In: *Advanced Materials* 10 (1998), S. 36–38

Literaturverzeichnis

- [97] SIMPSON, C.: *Synthese und Charakterisierung ausgedehnter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe*, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Diplomarbeit, 1999
- [98] WIKIPEDIA (Hrsg.): *Alkane*. Version: 2011. <http://de.wikipedia.org/wiki/Alkane>, Abruf: 2011
- [99] H.-J. GÜNTHERODT, R. W.: *Scanning Tunneling Microscopy I-III*. Springer Verlag, Heidelberg, 1992, 1993
- [100] JÄCKEL, F.: *Self-Assembly and Electronic Properties of Conjugated Molecules: Towards Mono-Molecular Electronics*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2005
- [101] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), S. 1998–2001
- [102] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory of the scanning tunneling microscope. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), S. 805–813
- [103] OPPENHEIMER, J. R.: Three notes on the Quantum Theory of aperiodic effects. In: *Phys. Rev.* 13 (1928), S. 66–81
- [104] BARDEEN, J.: Tunneling from a many-particle point of view. In: *Phys. Rev. Lett.* 6 (1985), S. 57–59
- [105] BERNDT, R.: *Rastertunnelspektroskopie am Beispiel von Oberflächenzuständen*. <http://www.ieap.uni-kiel.de/surface/ag-berndt/papers/pdf/kfa.pdf>, 1998
- [106] BÜTTIKER, M. ; IMRY, Y. ; LANDAUER, R. ; PINHAS, S.: Generalized many-channel conductive formula with application to small rings. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), S. 6207–6215
- [107] MEIR, Y. ; WINGREEN, N. S.: Landauer Formula for the Current through an Interacting Electron Region. In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), S. 2512–2515
- [108] MIZUTANI, W. ; SHIGENO, M. ; KAJIMURA, K. ; ONO, M.: Tunneling through a deformed potential. In: *Ultramicroscopy* 42-44 (1992), S. 236–241
- [109] LANG, N. D.: Vacuum Tunneling Current from an Adsorbed Atom. In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), S. 230–233
- [110] LANG, N. D.: Theory of Single-Atom Imaging in the Scanning Tunneling Microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), S. 1164–1167

- [111] MESSIAH, A.: *Quantenmechanik*. de Gruyter, Berlin, 1990
- [112] GARCIA, R.: *Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2010
- [113] WIESENDANGER, R.: *Scanning Tunneling Microscopy - Analytical Methods*. Springer Verlag, Heidelberg, 1998
- [114] ZHUANG, Wei: *Controlled nanostructures of biological and synthetic polymers investigated by scanning force microscopy*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2009
- [115] RABE, J. P.: Molecular Workbench for Imaging and Manipulation of Single Macromolecules and Their Complexes with the Scanning Force Microscope. In: *Topics in Current Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg* 285 (2008), S. 77–102
- [116] ADO JORIO, Riichiro Saito Gene D. Mildred Dresselhaus D. Mildred Dresselhaus: *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Wiley-VHC Verlag, Weinheim, 2011
- [117] MICROCHEMICALS (Hrsg.): *Lithographie - Theorie und Anwendung von Fotolacken, Entwicklern, Ätzchemikalien und Lösemitteln*. Version: 2007. www.microchemicals.de, Abruf: 2007
- [118] OMICRON NANOTECHNOLOGY GMBH, OXFORD INSTRUMENTS PLC.: *Scala Pro 5.0*. www.omicron.de, 2003
- [119] OMICRON VAKUUMPHYSIK GMBH, HEUTE OMICRON NANOTECH. GMBH: *SPM CU*. www.omicron.de, 1994
- [120] NGS NATURGRAPHIT GMBH: *Flockengraphit*. www.graphit.de, 2011
- [121] BESTAND HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN: *Sauerstoffplasma-Anlage, Selbstbau*. , 2009
- [122] SCOTCH MAGIC TAPE, 3M COMPANY: *scotch tape*. www.scotchbrand.com, 2009
- [123] CRYSTEC GMBH KRISTALLTECHNOLOGIE: *thermisch oxidierte Siliziumscheiben mit 90 nm Siliziumdioxid*. www.crystec.de, 2009
- [124] BLAKE, P. ; HILL, E. W. ; NETO, A. H. C. ; NOVOSELOV, K. S. ; JIANG, D. ; YANG, R. ; BOOTH, T. J. ; GEIM, A. K.: Making graphene visible. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), S. 063124

Literaturverzeichnis

- [125] OLYMPUS: *Optisches Mikroskop*. <http://www.olympus-ims.com/de/microscope/>, 2009
- [126] COHERENT INC.: *Coherent Horiba Jobin Yvon T64000 Spektrograph*. <http://www.coherent.com>, 2009
- [127] BESTAND FREIE UNIVERSITÄT BERLIN: *Ramanspektroskop*. <http://www.physik.fu-berlin.de/einrichtungen/ag/ag-reich/ausstattung/raman/index.html>, 2009
- [128] COHERENT INC.: *Coherent Innova 70C Spectrum Laser*. <http://www.coherent.com>, 2009
- [129] BIERWAGEN, O. ; POMRAENKE, R. ; EILERS, S. ; MASSELINK, W. T.: Mobility and carrier density in materials with anisotropic conductivity revealed by van der Pauw measurements . In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), S. 165307(1–6)
- [130] LIMA LITHOGRAPHIEMASKEN WERNER SEIDEL: *Maske aus Eigenentwurf*. www.lima-ws.eu, 2009
- [131] VEB ELEKTROMAT DRESDEN: *Justier- und Belichtungseinrichtung 2104*. , 2010
- [132] MICROCHEMICALS: *AZ 5214 E - Umkehrlack für hohe Auflösungen*. www.MicroChemicals.eu, 2007
- [133] SEMICONDUCTOR PRODUCTION SYSTEMS: *Polos Single Substrate Spin Processor*. www.sps-europe.com,
- [134] MICROCHEMICALS GMBH: *Entwickler AZ 726 MIF*. <http://www.microchemicals.de>, 2009
- [135] HOCHVAKUUM DRESDEN: *Bedampfungsanlage B30*
- [136] PHILIPP LAUBE, HALBLEITER.ORG (Hrsg.): *Metallisierung - Aluminium-technologie*. Version: 2009. <http://www.halbleiter.org/metallisierung/aluminium/>, Abruf: 2011
- [137] PLANO GMBH: *Silberleitlack mit Pinsel Acheson Silver DAG 141*. <http://www.plano-em.de>, 2009
- [138] MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.: *Pyrolytic Graphite Monochromator ZYB*. <http://ww2.momentive.com>, 2008

- [139] GOODFELLOW CAMBRIDGE LTD.: *Draht Platin/Iridium (Pt80/Ir20)*.
www.goodfellow.com, 2008
- [140] OMICRON NANOTECHNOLOGY GMBH, OXFORD INSTRUMENTS PLC.:
Scanning Probe Image Processor SPIP. www.omicron.de,
- [141] ORIGINLAB CORPORATION: *Origin Pro 8G SR1*. www.OriginLab.com,
- [142] MEYER, Jannik C. ; GEIM, A. K. ; KATSNELSON, M. I. ; NOVOSELOV, K. S.
; BOOTH, T. J. ; ROTH, S.: The structure of suspended graphene sheets. In:
Nature 446 (2007), S. 60–63
- [143] ISHIGAMI, Masa ; CHEN, J. H. ; CULLEN, W. G. ; FUHRER, M. S. ; WILLIAMS,
E. D.: Atomic Structure of Graphene on SiO₂. In: *Nano Lett.* 7 (2007), S.
1643–1648
- [144] GLOWATZKI, Hendrik: *Structural and electronic properties of self-assembled
molecular layers at the organic/metal interface*, Humboldt-Universität zu Ber-
lin, Berlin, Diss., 2009
- [145] GRÖPER, Susi: *STM investigations on the self-assembly and the electronic
properties of hexa-peri-hexabenzocoronenes*, Humboldt-Universität zu Berlin,
Diplomarbeit, 2007
- [146] REED, James P. ; UCHOA, Bruno ; JOE, Young I. ; GAN, Yu ; CASA, Diego
; FRADKIN, Eduardo ; ABBAMONTE, Peter: The Effective Fine-Structure
Constant of Freestanding Graphene Measured in Graphite. In: *Science* 330
(2010), S. 805–808
- [147] JAL, P. K. ; PATEL, S. ; MISHRA, B.K.: Chemical modification of silica surface
by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal
ions. In: *Talanta* 62 (2004), S. 1005–1028
- [148] PARK, Sung-Ho ; SPOSITO, Garrison: Structure of Water Adsorbed on a Mica
Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002), S. 085501–1–085501–3
- [149] XU, Ke ; CAO, Peigen ; HEATH, James R.: Graphene Visualizes the First
Water Adlayers on Mica at Ambient Conditions. In: *Science* 3 (2010), S.
1188–1191
- [150] VEECO INSTRUMENTS, FRÜHER DIGITAL INSTRUMENTS: *Nanoscope III
AFM*. www.veeco.com,

Literaturverzeichnis

- [151] OLYMPUS: *Olympus OMCL-AC160TS-W2 micro cantilever*.
<http://probe.olympus-global.com>, 2007
- [152] OLYMPUS: *Olympus OMCL-AC240TS-W2 micro cantilever*.
<http://probe.olympus-global.com>, 2007
- [153] KÜHLE, A. ; SØRENSEN, A.H. ; ZANDBERGEN, J.B. ; BOHR, J.: Contrast artifacts in tapping tip atomic force microscopy. In: *Appl. Phys. A* 66 (1998), S. 329–332
- [154] KÜHLE, Anders ; SØRENSEN, Alexis H. ; BOHR, Jakob: Role of attractive forces in tapping tip force microscopy. In: *J. Appl. Phys.* 81 (1997), S. 6562
- [155] INSTITUT FÜR CHEMIE, UNIVERSITÄT MAINZ (Hrsg.): *Rasterkraftmikroskopie*. Version: 2005. <http://de.wikipedia.org/wiki/Alkane>, Abruf: 2011
- [156] PINER, Richard D. ; ZHU, Jin ; XU, Feng ; HONG, Seunghun ; MIRKIN, Chad A.: "Dip-pen"nanolithography. In: *Science* 283 (1999), S. 661–663
- [157] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. Springer Berlin Heidelberg, 2008
- [158] CAROZO, Victor ; ALMEIDA, Clara M. ; FERREIRA, Erlon H. M. ; CANG-ADO, Luiz G. ; ACHETE, Carlos A. ; JORIO, Ado: Raman Signature of Graphene Superlattices. In: *Nano Lett.* 11 (2011), S. 4527–4534
- [159] NOVOSELOV, K. S. ; JIANG, D. ; SCHEDIN, F. ; BOOTH, T. J. ; KHOTKEVICH, V. V. ; MOROZOV, S. V. ; GEIM, A. K.: Two-dimensional atomic crystals. In: *PNAS* 102 (2007), S. 10451–10453